


ANTIREFLECTION ORGANIC POLYMER AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2001049231
Publication date: 2001-02-20
Inventor: JUNG MIN HO; KO SEION; HAKU KIKO
Applicant: HYUNDAI ELECTRONICS IND
Classification:
- International: **C07C251/66; C08F220/34; C07C251/00; C08F220/00; (IPC1-7):**
C09K3/00; C08F2/06; C08F4/04; C08F4/34; C08F220/14;
C08F220/32; C08F220/34; G02B1/11; G03F7/004; G03F7/11;
H01L21/027
- european: C07C251/66; C08F220/34
Application number: JP20000182834 20000619
Priority number(s): KR19990023382 19990622

Also published as:

 US6388039 (B1)
GB2351288 (A)
FR2795411 (A1)
DE10028345 (A1)
NL1015471C (C2)

more >>

Report a data error here**Abstract of JP2001049231**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic polymer that can be used for an antireflection film used in forming a fine pattern with KrF laser beams by polymerizing a monomer composition containing a 9-anthraldehydoxime (meth)acrylate monomer. **SOLUTION:** A monomer composition containing 0.1-0.99 mol of a 9-anthraldehydoxime (meth)acrylate monomer represented by formula I or II, 0.1-0.99 mol of a hydroxyalkyl (meth)acrylate monomer, and 0.1-0.99 mol of a glycidyl (meth)acrylate is polymerized in the presence of an initiator to obtain a polymer represented by formula III (wherein Ra, Rb, and Rc are each H or methyl; R1 to R9 are each H, hydroxy, methoxycarbonyl, carboxy, hydroxymethyl, a 1-6C alkyl, or an alkoxyalkyl; w, x, and y are each a molar fraction of 0.01-0.99; and m and n are each 1-5). This polymer is dissolved in an organic solvent. The solution is filtered, then applied to a substrate, and hard-baked at 100-300 deg.C to form an antireflection film.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49231

(P2001-49231A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 9 K 3/00

C 0 9 K 3/00

U

C 0 8 F 2/06

C 0 8 F 2/06

4/04

4/04

4/34

4/34

220/14

220/14

審査請求 未請求 請求項の数49 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-182834(P2000-182834)

(22) 出願日 平成12年6月19日 (2000.6.19)

(31) 優先権主張番号 99-23382

(32) 優先日 平成11年6月22日 (1999.6.22)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 591024111

現代電子産業株式会社

大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1

(72) 発明者 鄭 ▲みん▼ 鎬

大韓民国 京畿道 利川市 増浦洞 鮮京
アパートメント 205-1102

(72) 発明者 洪 聖 恩

大韓民国 京畿道 城南市 盆唐区 二梅
洞 124 韓信アパートメント 205-601

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

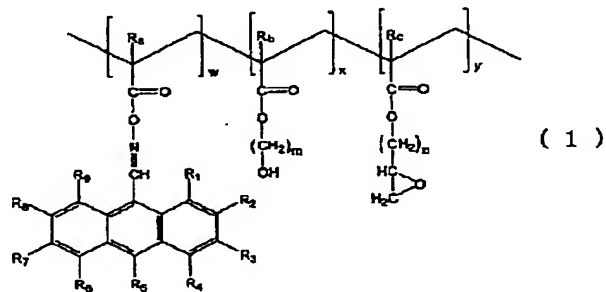
(54) 【発明の名称】 有機反射防止重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

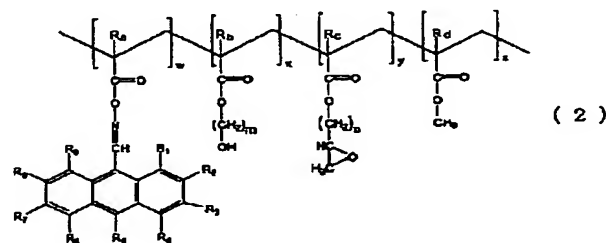
【課題】 半導体素子の製造工程におけるリソグラフィ用フォトレジストを使用する超微細パターンの形成工程において、下部膜層の反射を防止してA r F光およびフォトレジスト自体の厚さの変化によって生じる定在波を除去すること。また、このような有機反射防止重合体を含む反射防止用の組成物、これを利用した反射防止膜およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 化学式1および化学式2を基本構造とする重合体を、半導体の製造工程中、超微細パターンの形成時に反射防止膜に使用する。

【化31】



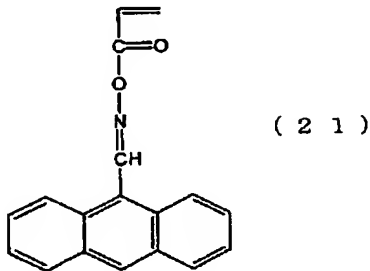
【化32】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化学式21の構造を有する9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート。

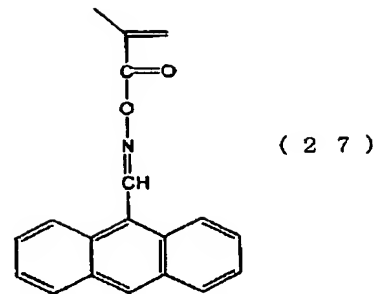
【化1】



【請求項2】 9-アントラアルデヒドオキシムとピリジンをテトラヒドロフランに溶解させた後、アクリロイルクロリドを加える前記化学式21の9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート

【請求項3】 下記の化学式27の構造を有する9-アントラアルデヒドオキシムメタアクリレート。

* 【化2】

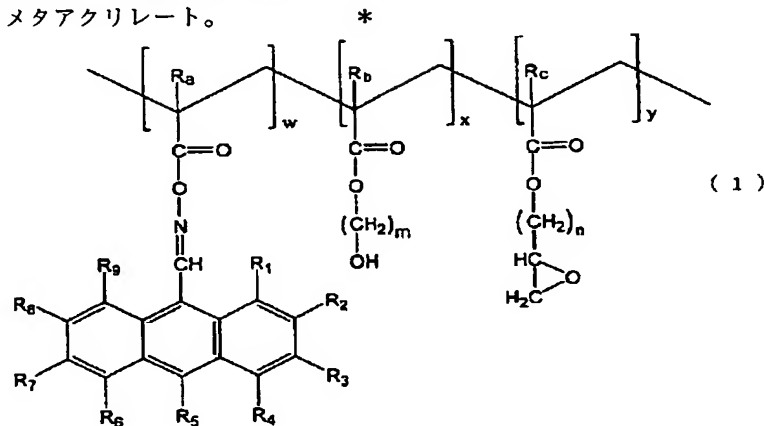


10

【請求項4】 9-アントラアルデヒドオキシムとピリジンをテトラヒドロフランに溶解させた後、メタクリロイルクロリドを加える前記化学式27の9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート

【請求項5】 下記の化学式1の構造を有する重合体化合物。

【化3】



(上式中、Ra、Rb、Rcはそれぞれ水素またはメチル基、

R1～R9はそれぞれ水素、ヒドロキシ、メトキシカルボニル、カルボキシル、ヒドロキシメチル、またはC1～C6の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキル、アルコキシアルキル、

w、x、yはそれぞれ0.01～0.99のモル比m、nはそれぞれ1乃至5の定数を示している。)

【請求項6】 Ra、Rbは水素、Rc、Rdはメチル基、R1～R9はそれぞれ水素、w：x：yは0.5：0.3：0.2であり、m、nはそれぞれ2、1である、ポリ[9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項7】 Ra、Rbは水素、Rcはメチル基、R1～R9はそれぞれ水素、w：x：yは0.5：0.3：0.2であり、m、nはそれぞれ3、1である、ポリ[9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項8】 Ra、Rb、Rcはそれぞれ水素、R1～R9はそれぞれ水素、w：x：yは0.5：0.3：0.2であり、m、nはそれぞれ2、1である、ポリ[9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルアクリレート]である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項9】 Ra、Rb、Rcはそれぞれ水素、R1～R9はそれぞれ水素、w：x：yは0.5：0.3：0.2であり、m、nはそれぞれ3、1である、ポリ[9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルアクリレート]である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項10】 Ra、Rb、Rcはそれぞれ水素、R1～R9はそれぞれ水素、w：x：yは0.5：0.3：0.2であり、m、nはそれぞれ4、1である、ポリ[9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルアクリレート]である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項11】 Ra、Rcはメチル基、Rbは水素、R1～R9はそれぞれ水素、w：x：yを0.5：0.3：

0. 2であり、m、nはそれぞれ2、1である、ポリ
[9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (2-ヒ
ドロキシエチルアクリレート) -グリシジルメタクリレ
ート] である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項12】 Ra、Rcはメチル基、Rbは水素、R₁
~R₉はそれぞれ水素、w : x : yは0. 5 : 0. 3 :
0. 2であり、m、nはそれぞれ3、1である、ポリ
[9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (3-ヒ
ドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルメタクリ
レート] である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項13】 Ra、Rcはメチル基、Rbは水素、R₁
~R₉はそれぞれ水素、w : x : yは0. 5 : 0. 3 :
0. 2であり、m、nはそれぞれ4、1である、ポリ
[9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (4-ヒ
ドロキシブチルアクリレート) -グリシジルメタクリレ
ート] である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項14】 Raはメチル基、Rb、Rcは水素、R₁
~R₉はそれぞれ水素、w : x : yは0. 5 : 0. 3 :
0. 2であり、m、nはそれぞれ2、1である、ポリ
[9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (2-ヒ
ドロキシエチルアクリレート) -グリシジルアクリレ
ート] である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項15】 Raはメチル基、Rb、Rcは水素、R₁
~R₉はそれぞれ水素、w : x : yは0. 5 : 0. 3 :
0. 2であり、m、nはそれぞれ3、1である、ポリ
[9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (3-ヒ
ドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルアクリレ
ート] である請求項5に記載の重合体化合物。

(上式中、Ra、Rb、RcおよびRdはそれぞれ水素または
メチル基、
R₁~R₉はそれぞれ水素、ヒドロキシ、メトキシカルボ
ニル、カルボキシル、ヒドロキシメチル、またはC₁~
C₆の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖の
アルキル、アルコシアルキル、
w : x : y : zはそれぞれ0. 1~0. 99のモル比
m、nはそれぞれ1乃至5の定数を示している。)

【請求項23】 Ra、Rbは水素、Rc、Rdはメチル
基、R₁~R₉はそれぞれ水素、w : x : y : zは0.
3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2であり、m、nはそれぞれ
2、1である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムア

* 【請求項16】 Raはメチル基、Rb、Rcは水素、R₁
~R₉はそれぞれ水素、w : x : yは0. 5 : 0. 3 :
0. 2であり、m、nはそれぞれ4、1である、ポリ
[9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (4-ヒ
ドロキシブチルアクリレート) -グリシジルアクリレ
ート] である請求項5に記載の重合体化合物。

【請求項17】 9-アントラアルデヒドオキシムアクリ
レート系単量体、ヒドロキシアルキルアクリレート系単
量体、およびグリシジルアクリレート系単量体を開始剤
と共に溶媒の中で重合反応させる前記化学式1の重合体
化合物の製造方法。

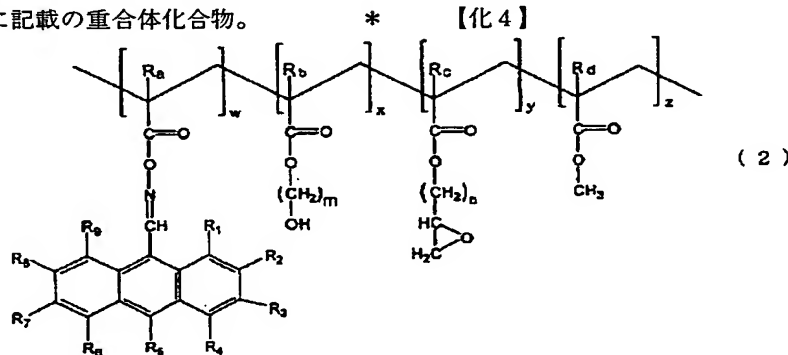
【請求項18】 前記各単量体のモル比は0. 1~0.
99 : 0. 1~0. 99 : 0. 1~0. 99である請求
項17に記載の製造方法。

【請求項19】 前記開始剤は2,2-アゾビスイソブチロ
ニトリル (AIBN)、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、
およびt-過酸化ブチルから成るグループの中から選択
された少なくともいずれか1つを使用する請求項17に
記載の製造方法。

【請求項20】 前記溶媒はテトラヒドロフラン、トル
エン、ベンジン、メチルエチルケトンおよびジオキサン
から成るグループの中から選択された少なくともいずれ
か1つを使用する請求項17に記載の製造方法。

【請求項21】 前記重合反応は50~90℃の温度範
囲で遂行する請求項17に記載の製造方法。

【請求項22】 下記化学式2の構造を有する重合体化
合物。



クリレート (2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリ
シジルメタクリレートメチルメタクリレート] である請
求項22に記載の重合体化合物。

【請求項24】 Ra、Rbは水素、Rc、Rdはメチル
基、R₁~R₉はそれぞれ水素、w : x : y : zは0.
3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2であり、m、nはそれぞれ
3、1である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムア
クリレート (3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グ
リシジルメタクリレートメチルメタクリレート] である
請求項22に記載の重合体化合物。

【請求項25】 Ra、Rb、Rcはそれぞれ水素、Rdは
メチル基、R₁~R₉はそれぞれ水素、w : x : y : zは

0. 3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2 であり、m、n はそれぞれ 2、1 である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート (2-ヒドロキシエチルアクリレート) - グリシジルアクリレートメチルメタクリレート] である請求項 22 に記載の重合体化合物。

【請求項 26】 Ra、Rb、Rc はそれぞれ水素、Rd はメチル基、R₁ ~ R₉ はそれぞれ水素、w : x : y : z は 0. 3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2 であり、m、n はそれぞれ 3、1 である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート (3-ヒドロキシプロピルアクリレート) - グリシジルアクリレートメチルメタクリレート] である請求項 22 に記載の重合体化合物。

【請求項 27】 Ra、Rb、Rc はそれぞれ水素、Rd はメチル基、R₁ ~ R₉ はそれぞれ水素、w : x : y : z は 0. 3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2 であり、m、n はそれぞれ 4、1 である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート (4-ヒドロキシブチルアクリレート) - グリシジルアクリレートメチルメタクリレート] である請求項 22 に記載の重合体化合物。

【請求項 28】 Ra、Rc、Rd はそれぞれメチル基、Rb は水素、R₁ ~ R₉ はそれぞれ水素、w : x : y : z は 0. 3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2 であり、m、n はそれぞれ 2、1 である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (2-ヒドロキシエチルアクリレート) - グリシジルメタクリレートメチルメタクリレート] である請求項 22 に記載の重合体化合物。

【請求項 29】 Ra、Rc、Rd はそれぞれメチル基、Rb は水素、R₁ ~ R₉ はそれぞれ水素、w : x : y : z は 0. 3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2 であり、m、n はそれぞれ 3、1 である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (3-ヒドロキシプロピルアクリレート) - グリシジルメタクリレートメチルメタクリレート] である請求項 22 に記載の重合体化合物。

【請求項 30】 Ra、Rc、Rd はそれぞれメチル基、Rb は水素、R₁ ~ R₉ はそれぞれ水素、w : x : y : z は 0. 3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2 であり、m、n はそれぞれ 4、1 である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (4-ヒドロキシブチルアクリレート) - グリシジルメタクリレートメチルメタクリレート] である請求項 22 に記載の重合体化合物。

【請求項 31】 Ra、Rd はメチル基、Rb、Rc は水素、R₁ ~ R₉ はそれぞれ水素、w : x : y : z は 0. 3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2 であり、m、n はそれぞれ 2、1 である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (2-ヒドロキシエチルアクリレート) - グ

リシジルアクリレートメチルメタクリレート] である請求項 22 に記載の重合体化合物。

【請求項 32】 Ra、Rd はメチル基、Rb、Rc は水素、R₁ ~ R₉ はそれぞれ水素、w : x : y : z は 0. 3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2 であり、m、n はそれぞれ 3、1 である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (3-ヒドロキシプロピルアクリレート) - グリシジルアクリレートメチルメタクリレート] である請求項 22 に記載の重合体化合物。

10 【請求項 33】 Ra、Rd はメチル基、Rb、Rc は水素、R₁ ~ R₉ はそれぞれ水素、w : x : y : z は 0. 3 : 0. 3 : 0. 2 : 0. 2 であり、m、n はそれぞれ 4、1 である、ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート (4-ヒドロキシブチルアクリレート) - グリシジルアクリレートメチルメタクリレート] である請求項 22 に記載の重合体化合物。

【請求項 34】 9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート系単量体、ヒドロキシアルキルアクリレート系単量体、グリシジルアクリレート系単量体およびメチルメタクリレートを開始剤と共に溶媒の中で重合反応させる前記化学式 2 の化合物の製造方法。

【請求項 35】 前記各単量体のモル比は 0. 1 ~ 0. 99 : 0. 1 ~ 0. 99 : 0. 1 ~ 0. 99 : 0. 1 ~ 0. 99 である請求項 34 に記載の製造方法。

【請求項 36】 前記開始剤は 2,2-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、および t-過酸化ブチルから成るグループの中から選択された少なくともいずれか 1 つを使用する請求項 34 に記載の製造方法。

30 【請求項 37】 前記溶媒はテトラヒドロフラン、トルエン、ベンジン、メチルエチルケトンおよびジオキサンから成るグループの中から選択された少なくともいずれか 1 つを使用する請求項 34 に記載の製造方法。






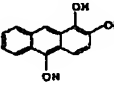
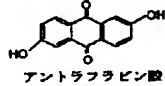
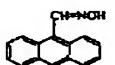
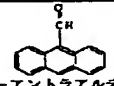
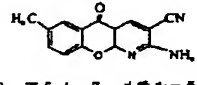
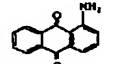
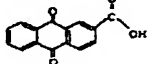


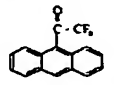


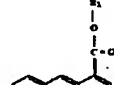
【請求項 38】 前記重合反応は 50 ~ 90 °C の温度範囲で遂行する請求項 34 に記載の製造方法。

【請求項 39】 前記化学式 1 の化合物を含む反射防止膜用の組成物。

【請求項 40】 前記化学式 2 の化合物を含む反射防止膜用の組成物。

40 【請求項 41】 前記化学式 1 または化学式 2 の化合物のうちでいずれか 1 つを含み、下記の表 1 での化学式 3 乃至 20 から成るグループの中から選択された 1 つまたは 2 つ以上の添加剤が添加された反射防止膜用の組成物。

【表 1】

 アントラセン 化学式 3	 9-アントラセンメタノール 化学式 4	 9-アントラセンカルボニトリル 化学式 5
 9-アントラセンカルボン酸 化学式 6	 ジトラノール 化学式 7	 1,2,10-アントラセントリオール 化学式 8
 アントラフラビン酸 化学式 9	 9-アントラアルデヒドオキシム 化学式 10	 9-アントラアルデヒド 化学式 11
 2-アミノ-7-メチル-5-オキソ-5H-[1]ベンゾピラン [2,3-b]ピリジン-3-カルボニトリル 化学式 12	 1-アミノアントラキノ 化学式 13	 アントラキノン-2-カルボン酸 化学式 14
 1,5-ジヒドロキシアントラキノ 化学式 15	 アントロン 化学式 16	 9-アントリルトリフルオロメチルケトン 化学式 17
 9-アルキルアントラセン誘導体 化学式 18	 9-カルボキシルアントラセン誘導体 化学式 19	 1-カルボキシルアントラセン誘導体 化学式 20

(表1で、R₁、R₂、およびR₃はそれぞれ独立的に水素、ヒドロキシ、アルキル、ヒドロキシメチル、またはC₁~C₆の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキル、アルコキシアルキルを示している。)

【請求項42】 前記化学式1または化学式2の化合物のうちのいずれかを有機溶媒に溶解させた後、この溶液を濾過して下部層に塗布してハードベキングして形成される反射防止膜の製造方法。

【請求項43】 前記有機溶媒はエチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから成るグループの中から選択された少なくともいずれか1つを使用し、前記有機溶媒は反射防止膜樹脂の200~5000重量%の量で使用する請求項42に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項44】 ハードベキング時の温度は100~300℃である請求項42に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項45】 前記化学式1または化学式2の化合物の中でいずれかを有機溶媒に溶解させた後、前記表1から選択された1または2以上の添加剤を添加した溶液を濾過して下部層に塗布してハードベキングして形成さ

れる反射防止膜の製造方法。

【請求項46】 前記有機溶媒はエチル3-エトキシプロピオネート、メチル3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから成るグループの中から選択された少なくともいずれか1つを使用し、前記有機溶媒は反射防止膜樹脂の200~5000重量%の量で使用する請求項45に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項47】 前記ハードベキングは、100~300℃の温度で行う請求項45に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項48】 前記添加剤は0.1~30重量%を使用する請求項45に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項49】 前記化学式1または化学式2を含む反射防止膜を使用して製造される半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体素子の製造工程中、248nm KrF、193nm ArF、および157nm F₂レーザーによるリソグラフィ用フォトリソグロフを使用する超微細パターンの形成工程において、下部膜層の反射を防止してArF光およびフォ

レジスト自体の厚さの変化によって生じる定在波を除去できる反射防止用の有機物質に関する。より詳しくは、64M、256M、1G、4G、16G DRAMの超微細パターンの形成時に、使用できる有機反射防止重合体およびその製造方法に関する。更に、本発明はこのような有機反射防止重合体を含む反射防止用の組成物、これを利用した反射防止膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体の製造工程中、超微細パターンの形成工程ではワイパー上の下部膜層の光学的性質および感光膜厚さの変動による定在波 (standing wave)、反射ノッチ (reflective notching) と下部膜からの回折光および反射光によるCD (critical dimension) の変動が回避に起こる。したがって、露光源で使用する光の波長帯において光を良好に吸収する有機物質を導入し、下部膜層で反射を防止できる膜層を導入することが提案されている。この膜が反射防止膜である。

【0003】反射防止膜は、使用される物質の種類によって大きく無機系反射防止膜と有機系反射防止膜に区分されるか、或いはその機構 (mechanism) によって吸収系反射防止膜と干渉系反射防止膜に分類される。365nm波長のI-線 (I-line) を用いた微細パターンの形成工程では主に無機系反射防止膜が使用され、吸収系としてはTiNおよび無定形カーボン (Amorphous C) が、干渉系としては主にSiONが使用されてきた。

【0004】KrF光を用いた超微細パターンの形成工程では主に無機系としてSiONが使用されてきたが、近年の趨勢では、反射防止膜に有機系化合物が使用されるようになってきている。今までの動向に鑑みる時、有機反射防止膜の多くは次のような基本条件を要する。

【0005】第一に、工程適用の際、フォトリソが溶媒により溶解されて剥がれる現象が起こらないようにする。このためには成形膜が架橋構造をなすように設計される必要があり、この時の副産物として、化学物質が生じてはならない。

【0006】第二に、反射防止膜への酸またはアミンなどの化学物質の出入りがあるてはならない。反射防止膜へ酸が移行する場合にはパターンの下部にアンダーカッティングが発生し、アミンのような塩基が移行する場合にはフッティング現象が生ずる傾向があるからである。

【0007】第三に、反射防止膜は上部の感光膜に比べてより速いエッチング速度を持つようにする。これによって、エッチング時に感光膜をマスクとして円滑なエッチング工程を行うことができる。

【0008】第四に、反射防止膜は薄膜で十分な反射防止膜として機能すべきである。一方、ArF光を用いる超微細パターンの形成時にはまだ適切な反射防止

膜が開発されていない。更に、無機系反射防止膜の場合には193nm光源からの干渉現象を制御する物質が知られていないので、最近では、有機系反射防止膜を使用しようとする研究が進められている。

【0009】したがって、すべての感光膜において、露光の際に生じる定在波および光反射を防止し、下部層からの後面回折および反射光の影響を除去するために、特定波長に対する光吸収度の大きい有機反射防止物質の使用および開発が必要とされる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は半導体素子の製造工程中、193nm ArFおよび248nm KrF光を用いて超微細パターンを形成する際、反射防止膜に使用できる新規の有機化合物を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、乱反射を防止することができる有機化合物の製造方法を提供することにある。本発明のまた別の目的は、このような反射防止用の化合物を含む反射防止用の組成物およびその製造方法を提供することにある。

【0012】更に、本発明の他の目的は、このような乱反射防止用の組成物を使用して形成された乱反射防止膜およびその形成方法を提供することにある。

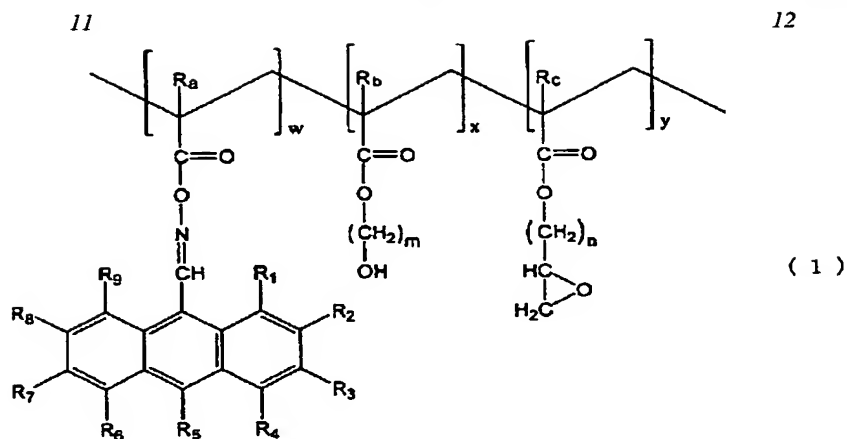
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明では、重合体自体が193nmおよび248nm KrF波長で光を吸収できるように吸光度の大きい発色団を含むようにし、有機反射防止膜の成形性、気密性、耐溶解性を与えるために、コーティングの後のハードベキング時に架橋反応が起こるように、樹脂内のアルコール基と官能基との間の架橋メカニズムを導入した。特に、本発明では架橋反応の効率性および貯蔵安定性が増大され、本発明の反射防止膜樹脂はハイドロカーボン系のすべての溶媒に対して溶解性が優れており、ハードベキング時にいかなる溶媒にも溶解されない耐溶解性を持っている。したがって、感光膜の塗布時には何らの問題も発生しない。更にパターンの形成時に、アンダーカッティングおよびフッティングが生じなく、特にアクリレート系の高分子で形成されているので、エッチングの際、感光膜に比べて優れたエッチング速度を持つことによって、エッチングの選択比が向上された。

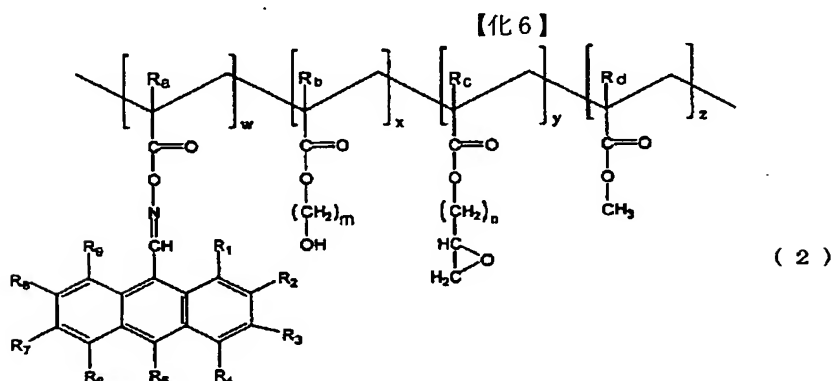
【0014】本発明の目的を達成するために本発明の有機反射防止膜に用いられる樹脂の基本式は下記の化学式1および化学式2のように示される。

【0015】

【化5】



【0016】



上式中、Ra、Rb、Rc、Rdはそれぞれ水素またはメチル基、R1～R9はそれぞれ水素、ヒドロキシ、メトキシカルボニル、カルボキシル、ヒドロキシメチル、またはC1～C5の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキル、アルコキシアルキル、w、x、y、zはそれぞれ0.01～0.99のモル比m、nはそれぞれ1乃至5の定数を示している。

【0017】本発明に係る重合体は193nmおよび248nmで吸収が起こるように193nmおよび248nm波長で吸光度の大きい発色団を導入することによって、前記波長で吸収が起きるように設計されたものである。

【0018】本発明に係る前記化学式1の重合体は9-アントラルデヒドオキシムアクリレート系単量体、ヒドロキシアルキルアクリレート系単量体、グリシジルアクリレート系単量体を開始剤と共に溶媒の中で重合反応させることによって得られ、この時、各単量体のモル比は0.01～0.99である。

【0019】また化学式2の重合体は9-アントラルデヒドオキシムアクリレート系単量体、ヒドロキシアルキルアクリレート系単量体、グリシジルアクリレート系単

量体およびメチルメタクリレートを開始剤と共に溶媒の中で重合反応させることによって得られ、この時、各単量体のモル比は0.01～0.99である。

【0020】本発明に係る化学式1および化学式2の重合体を製造する際、使用する開始剤は、一般的なラジカル開始剤であり、好ましくは2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、およびt-過酸化ブチルから成るグループの中から選択された少なくともいずれか1つである。また、使用する溶媒は、一般的な有機溶媒であり、好ましくはテトラヒドロフラン、トルエン、ベンジン、メチルエチルケトンおよびジオキサンから成るグループの中から選択された少なくともいずれか1つである。






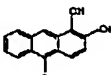
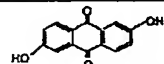
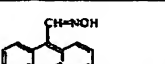

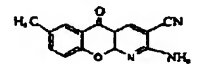

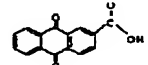
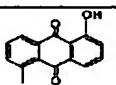

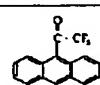
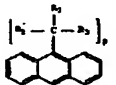

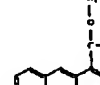
【0021】重合反応は、50～80℃の温度範囲でおこなわれることが望ましい。また、前記化学式1または化学式2の重合体と、下記表に記載のアントラセン誘導体から成るグループの中から選択されたいずれか1つまたは2つ以上の添加剤とを含んでなる反射防止膜の組成物を提供する。

【0022】

【表2】

13

14

 <p>アントラセン 化学式 3</p>	 <p>9-アントラセンメタノール 化学式 4</p>	 <p>9-アントラセンカルボニトリル 化学式 5</p>
 <p>9-アントラセンカルボン酸 化学式 6</p>	 <p>ジトラノール 化学式 7</p>	 <p>1,2,10-アントラセントリオール 化学式 8</p>
 <p>アントラフラビン酸 化学式 9</p>	 <p>9-アントラアルデヒドオキシム 化学式 10</p>	 <p>9-アントラアルデヒド 化学式 11</p>
 <p>2-アミノ-7-メチル-5-オキソ-5H-(1)ベンゾピラン [2,8-b]ピリジン-3-カルボニトリル 化学式 12</p>	 <p>1-アミノアントラキノ 化学式 13</p>	 <p>アントラキノ-2-カルボン酸 化学式 14</p>
 <p>1,5-ジヒドロキシアントラキノ 化学式 15</p>	 <p>アントロン 化学式 16</p>	 <p>8-アントリトリフルオロメチルケトン 化学式 17</p>
 <p>9-フルオロアントラセン誘導体 化学式 18</p>	 <p>9-カルボキシルアントラセン誘導体 化学式 19</p>	 <p>1-カルボキシルアントラセン誘導体 化学式 20</p>

表中、R₁、R₂、またはR₃はそれぞれ独立的に水素、ヒドロキシ、アルキル、ヒドロキシメチル、またはC₁~C₅の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキル、アルコキシアリルを示している。

【0023】本発明に係る反射防止膜の組成物は前記化学式1または化学式2の重合体を有機溶媒に溶解させた後、この溶液を、または前記表1から選択された化合物を0.1~30重量%添加した溶液をフィルターリングした後、ワイパーに塗布してハードベキングすることによって、反射防止膜樹脂を架橋させて製造し、これを利用して半導体素子を生産する。

【0024】この時に使用する有機溶媒は、通常の有機溶媒であり、好ましくはエチル3-エトキシプロピオネート、メチル3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから成るグループの中から選択された少なくともいずれか1つである。また使用量は、反射防止膜樹脂重合体の重量当たり200~5000重量%が望ましい。

【0025】本発明に係る反射防止膜重合体は248nm KrF、193nm ArFおよび157nm F₂レーザーを使用する超微細パターンの形成工程の有機反射防止膜で、優れた性能を示すことが確認された。また、ArF光の以外に露光源としてE-ビーム、EUV (extremely ultraviolet)、イオンビームなどを使用する場合にも優れた反射防止効果を示すことが確認された。

remely ultraviolet)、イオンビームなどを使用する場合にも優れた反射防止効果を示すことが確認された。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る実施例について説明する。

実施例1

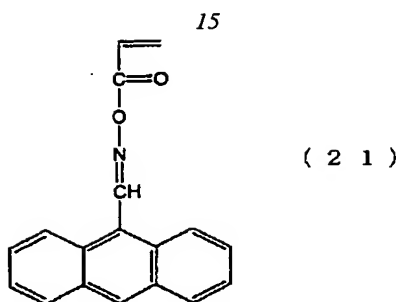
ポリ[9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタクリレート]共重合体の合成

9-アントラアルデヒドオキシムアクリレートの合成

9-アントラアルデヒドオキシム0.5モルとピリジン0.5モルをテトラヒドロフランに溶解させた後、アクリロイルクロリド0.5モルを加えた。反応溶液を濾過した後、またエチルアセテートで抽出した後、蒸留水で何度も洗って減圧蒸留器を利用して乾燥させると、下記の化学式21で表される9-アントラアルデヒドオキシムアクリレートが得られた。この時、歩留り率は80%であった。

【0027】

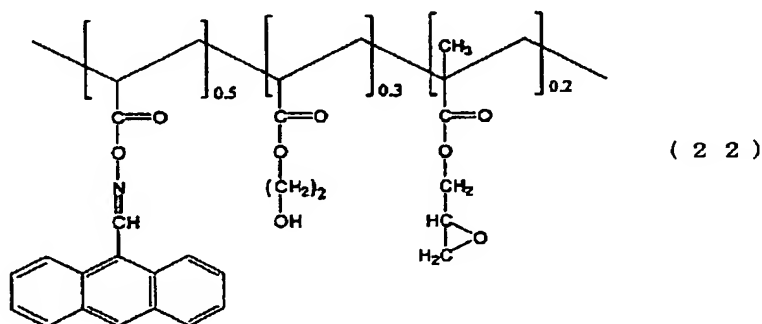
【化7】



ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート-
(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメタ
クリレート] 共重合体の合成

9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート単量体 0.

5 モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート 0. 3 モル、*



実施例 2

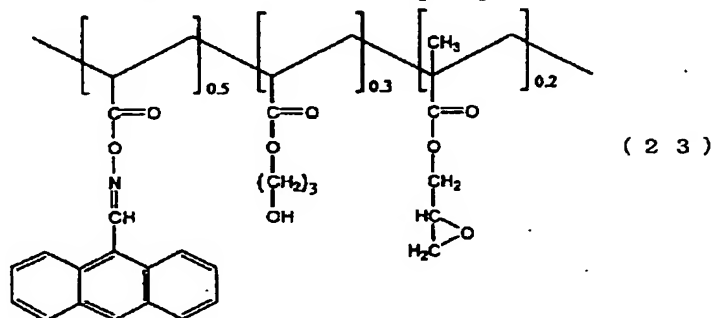
ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート-
(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメ
タクリレート] 共重合体の合成

実施例 1 で合成した 9-アントラアルデヒドオキシムア
クリレート単量体 0. 5 モル、3-ヒドロキシプロピルア
クリレート 0. 3 モル、グリシジルメタクリレート 0. 2
30 モルを 500ml の丸底フラスコに入れて攪拌しながら、
予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g を入
れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル ※

※ (AIBN) を 0. 1 ~ 3 g 入れた後、窒素雰囲気下で 60
~ 75℃ 温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応終了後、
この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒
に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 23 の
ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート-
(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメ
タクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は 7
8 % であった。

【0029】

【化 9】



実施例 3

ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート-
(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルア
クリレート] 共重合体の合成

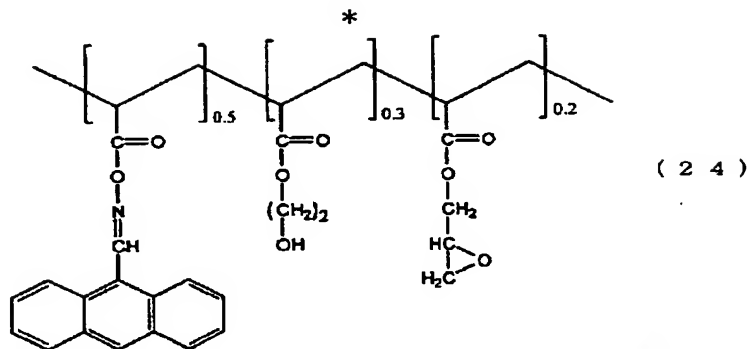
9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート単量体 0.
5 モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート 0. 3 モル、
グリシジルメタクリレート 0. 2 モルを 500ml の丸底
フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒ
50

ドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合し、2,
2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 0. 1 ~ 3
g 入れた後、窒素雰囲気下で 60 ~ 75℃ 温度で 5 ~ 20
時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエー
テルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過
して乾燥させると、化学式 24 のポリ [9-アントラアル
デヒドオキシムアクリレート- (2-ヒドロキシエチルア
クリレート)-グリシジルアクリレート] 樹脂が得られ

た。この時の歩留り率は80%であった。

【0030】

*【化10】



実施例4

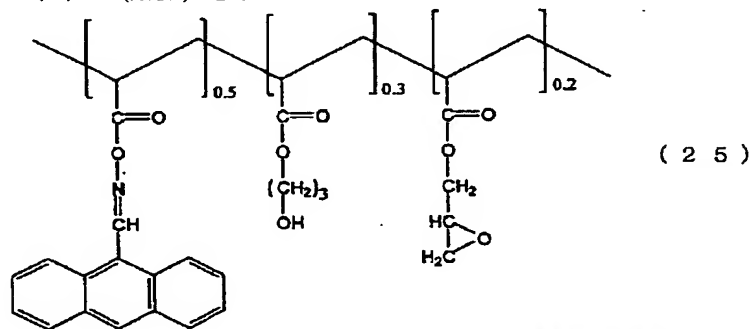
ポリ[9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート-
(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルア
クリレート]共重合体の合成

9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート単量体0.
5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モ
ル、グリシジルアクリレート0.2モルを500mlの丸
底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラ
ヒドロフラン (THF) 300gを入れて完全に混合し、
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0.1~ ※

※3g入れた後、窒素雰囲気下で60~75℃温度で5~
20時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエ
ーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾
過して乾燥させると、化学式25のポリ[9-アントラ
アルデヒドオキシムアクリレート-(3-ヒドロキシプロピ
ルアクリレート)-グリシジルアクリレート]樹脂が得
られた。この時の歩留り率は80%であった。

【0031】

【化11】



実施例5

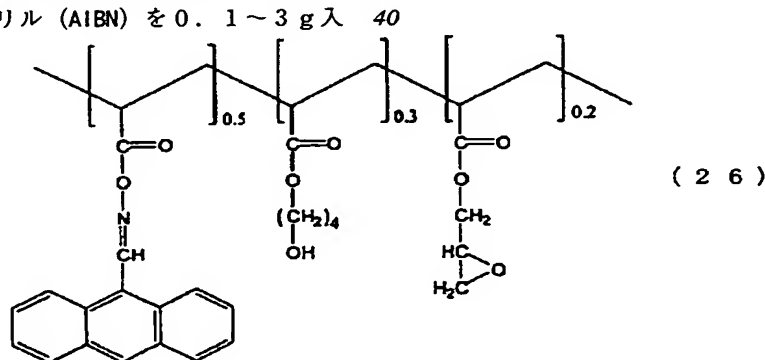
ポリ[9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート-
(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリシジルア
クリレート]共重合体の合成

9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート単量体0.
5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.3モル、
グリシジルアクリレート0.2モルを500mlの丸底フ
ラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒド
ロフラン (THF) 300gを入れて完全に混合し、2,2'-
アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0.1~3g入

れた後、窒素雰囲気下で60~75℃温度で5~20時
間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテル
またはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して
乾燥させると、化学式26のポリ[9-アントラアルデヒ
ドオキシムアクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリ
レート)-グリシジルアクリレート]樹脂が得られた。
この時の歩留り率は81%であった。

【0032】

【化12】



19

実施例 6

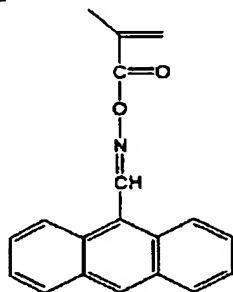
ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート-
(2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリシジルメタ
クリレート] 共重合体の合成

9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレートの合成

9-アントラアルデヒドオキシム 0.5 モルとピリジン
0.5 モルをテトラヒドロフランに溶解させた後、メタ
クリロイルクロリド 0.5 モルを加えた。反応溶液を濾
過した後、またエチルアセートで抽出した後、蒸溜水
で何度も洗って減圧蒸留器を利用して乾燥させると、下
記の化学式 27 で表される 9-アントラアルデヒドオキシ
ムメタクリレートが得られた。この時、歩留り率は 82
%であった。

【0033】

【化13】



(27)

20

*ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート-
(2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリシジルメタ
クリレート] 共重合体の合成

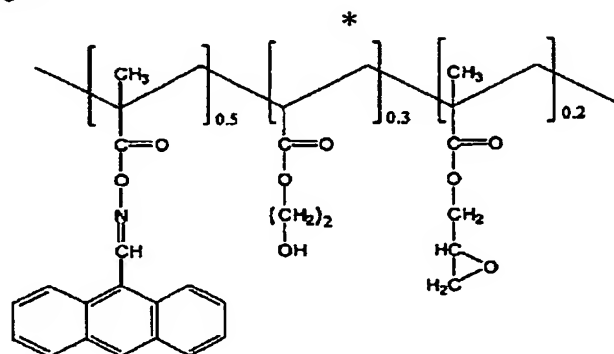
9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート単量体

0.5 モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート 0.3 モ
ル、グリシジルメタクリレート 0.2 モルを 500 ml の
丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテト
ラヒドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合
し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 0.

1~3 g 入れた後、窒素雰囲気下で 60~75℃温度で
5~20 時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチ
ルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた
後、濾過して乾燥させると、化学式 28 のポリ [9-アン
トラアルデヒドオキシムメタクリレート- (2-ヒドロキ
シエチルアクリレート) -グリシジルメタクリレート]
樹脂が得られた。この時の歩留り率は 78%であった。

【0034】

【化14】



(28)

実施例 7

ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート-
(3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルメ
タクリレート] 共重合体の合成

実施例 6 で合成した 9-アントラアルデヒドオキシムメタ
クリレート単量体 0.5 モル、3-ヒドロキシプロピルア
クリレート 0.3 モル、グリシジルメタクリレート 0.
2 モルを 500 ml の丸底フラスコに入れて攪拌しなが
ら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g
を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチロニ
トリル (AIBN) を 0.1~3 g 入れた後、窒素雰囲気下で
60~75℃温度で 5~20 時間反応させた。反応終了
後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサ
ン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 2
9 のポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレ
ート- (3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グリシジ
ルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率
は 81%であった。

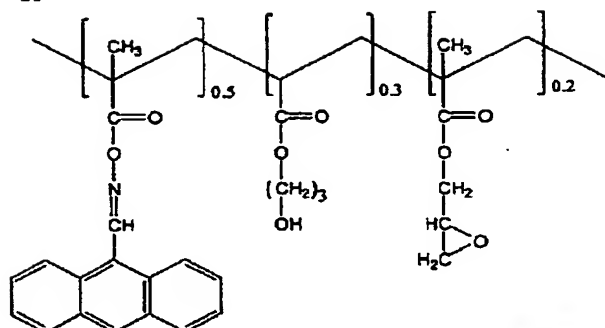
40

【0035】

【化15】

21

22



(2 9)

実施例 8

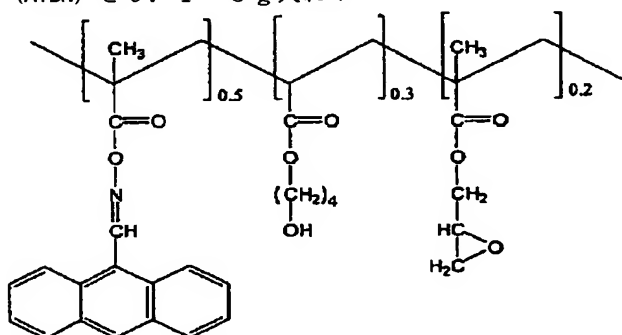
ポリ [9-アントラルデヒドオキシシメタクリレート-
(4-ヒドロキシブチルアクリレート) -グリシジルメタ
クリレート] 共重合体の合成

9-アントラルデヒドオキシシメタクリレート単量体
0.5モル、(4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリ
シジルメタクリレート) 0.2モルを500mlの丸底フラ
スコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロ
フラン (THF) 300gを入れて完全に混合し、2,2'-ア
ゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0.1~3g入れ*

10*た後、窒素雰囲気下で60~75℃温度で5~20時間
反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルま
たはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾
燥させると、化学式30のポリ [9-アントラルデヒド
オキシシメタクリレート- (4-ヒドロキシブチルアクリ
レート) -グリシジルメタクリレート] 樹脂が得られ
た。この時の歩留り率は81%であった。

【0036】

【化16】



(3 0)

実施例 9

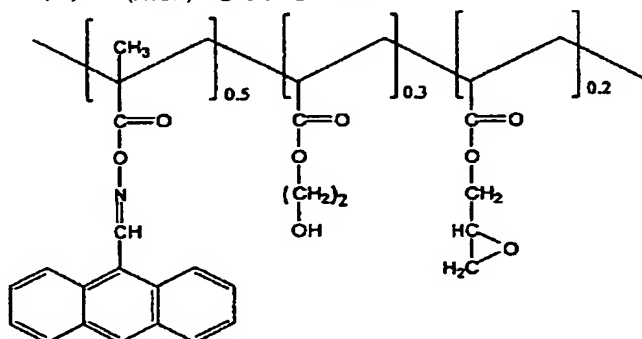
ポリ [9-アントラルデヒドオキシシメタクリレート-
(2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリシジルアクリ
レート] 共重合体の合成

9-アントラルデヒドオキシシメタクリレート単量体
0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モ
ル、グリシジルアクリレート0.2モルを500mlの丸
底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラ
ヒドロフラン (THF) 300gを入れて完全に混合し、
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0.1~※

30※3g入れた後、窒素雰囲気下で60~75℃温度で5~
20時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエ
ーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾
過して乾燥させると、化学式31のポリ [9-アントラ
アルデヒドオキシシメタクリレート- (2-ヒドロキシエチ
ルアクリレート) -グリシジルアクリレート] 樹脂が得
られた。この時の歩留り率は78%であった。

【0037】

【化17】



(3 1)

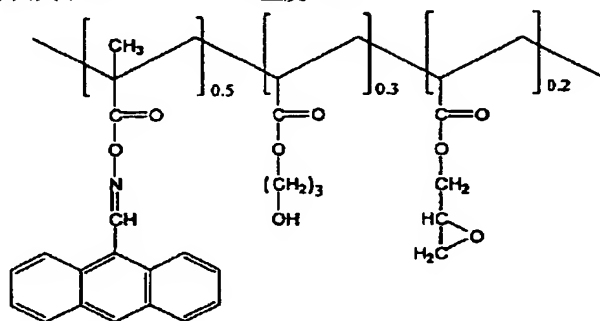
実施例 10

50 ポリ [9-アントラルデヒドオキシシメタクリレート-

23

(3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルアクリレート] 共重合体の合成

9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート単量体 0.5 モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート 0.3 モル、グリシジルアクリレート 0.2 モルを 500 ml の丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 0.1 ~ 3 g 入れた後、窒素雰囲気下で 60 ~ 75 °C 温度で *

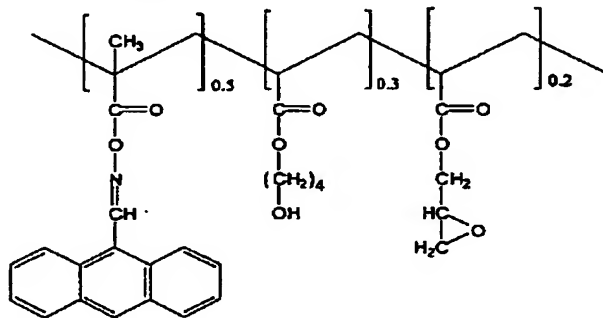


(3 2)

実施例 1 1

ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート - (4-ヒドロキシブチルアクリレート) -グリシジルアクリレート] 共重合体の合成

9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート単量体 0.5 モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート 0.3 モル、グリシジルアクリレート 0.2 モルを 500 ml の丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 0.1 ~ ※



(3 3)

実施例 1 2

ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート - (2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリシジルメタクリレート - メチルメタクリレート] 共重合体の合成

9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート単量体 0.3 モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート 0.3 モル、グリシジルメタクリレート 0.2 モル、メチルメタクリレート 0.2 モルを 500 ml の丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブ

24

* 5 ~ 20 時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 32 のポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート - (3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルアクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は 80 % であった。

【 0 0 3 8 】

【 化 1 8 】

※ 3 g 入れた後、窒素雰囲気下で 60 ~ 75 °C 温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 33 のポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート - (4-ヒドロキシブチルアクリレート) -グリシジルアクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は 80 % であった。

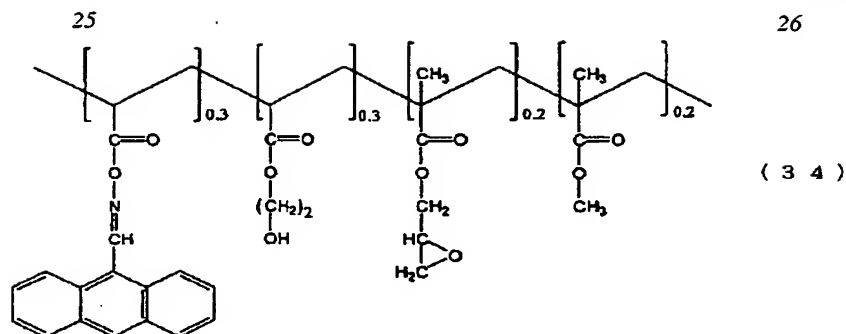
【 0 0 3 9 】

【 化 1 9 】

チロニトリル (AIBN) を 0.1 ~ 3 g 入れた後、窒素雰囲気下で 60 ~ 75 °C 温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 34 のポリ [9-アントラアルデヒドオキシムアクリレート - (2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリシジルメタクリレート - メチルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は 80 % であった。

【 0 0 4 0 】

【 化 2 0 】



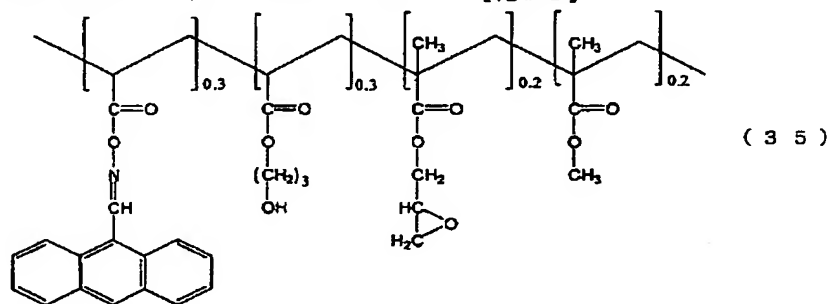
実施例 1 3

ポリ [9-アントラルデヒドオキシムアクリレート-
(3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルメ
タクリレート-メチルメタクリレート] 共重合体の合成
9-アントラルデヒドオキシムアクリレート単量体 0.
3 モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート 0. 3 モ
ル、グリシジルメタクリレート 0. 2 モル、メチルメタ
クリレート 0. 2 モルを 500ml の丸底フラスコに入れ
て攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (TH
F) 300 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソ *

10 * ブチロニトリル (AIBN) を 0. 1 ~ 3 g 入れた後、窒素
雰囲気下で 60 ~ 75℃ 温度で 5 ~ 20 時間反応させ
た。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノー
マルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させ
ると、化学式 35 のポリ [9-アントラルデヒドオキシム
アクリレート- (3-ヒドロキシプロピルアクリレート)
-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]
樹脂が得られた。この時の歩留り率は 79% であった。

【0041】

【化 2 1】



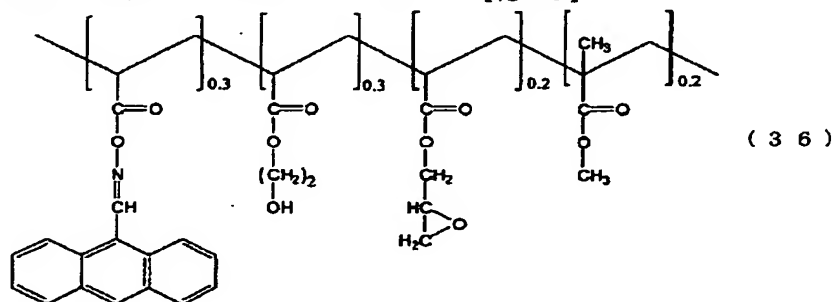
実施例 1 4

ポリ [9-アントラルデヒドオキシムアクリレート-
(2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリシジルア
クリレート-メチルメタクリレート] 共重合体の合成
9-アントラルデヒドオキシムアクリレート単量体 0.
3 モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート 0. 3 モル、
グリシジルアクリレート 0. 2 モル、メチルメタクリレ
ート 0. 2 モルを 500ml の丸底フラスコに入れて攪拌
しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 3
00 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチ ※

※ ロニトリル (AIBN) を 0. 1 ~ 3 g 入れた後、窒素雰
30 気下で 60 ~ 75℃ 温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反
応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノー
マルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させ
ると、化学式 36 のポリ [9-アントラルデヒドオキシムア
クリレート- (2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリシ
ジルアクリレート-メチルメタクリレート] 樹脂が得ら
れた。この時の歩留り率は 81% であった。

【0042】

【化 2 2】



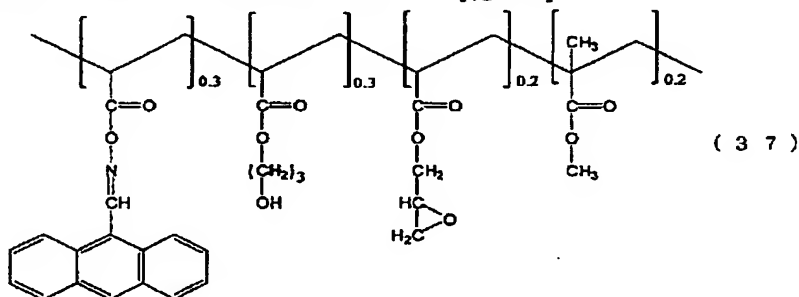
実施例 1 5

ポリ [9-アントラルデヒドオキシムアクリレート-
(3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルア 50

クリレート-メチルメタクリレート] 共重合体の合成
9-アントラルデヒドオキシムアクリレート単量体 0.
3 モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート 0. 3 モ

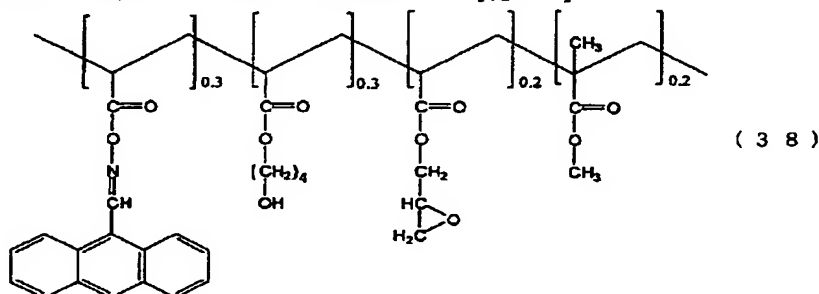
27

ル、グリシジルアクリレート 0.2 モル、メチルメタクリレート 0.2 モルを 500 ml の丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 0.1 ~ 3 g 入れた後、窒素雰囲気下で 60 ~ 75 °C 温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノー*



実施例 16

ポリ [9-アントラルアルデヒドオキシムアクリレート- (4-ヒドロキシブチルアクリレート) -グリシジルアクリレート-メチルメタクリレート] 共重合体の合成
9-アントラルアルデヒドオキシムアクリレート単量体 0.3 モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート 0.3 モル、グリシジルアクリレート 0.2 モル、メチルメタクリレート 0.2 モルを 500 ml の丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチ



実施例 17

ポリ [9-アントラルアルデヒドオキシムメタクリレート- (2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート] 共重合体の合成
9-アントラルアルデヒドオキシムメタクリレート単量体 0.3 モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート 0.3 モル、グリシジルメタクリレート 0.2 モル、メチルメタクリレート 0.2 モルを 500 ml の丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソ

28

*マルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 37 のポリ [9-アントラルアルデヒドオキシムアクリレート- (3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルアクリレート-メチルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は 79 % であった。

【0043】

【化23】

※ロニトリル (AIBN) を 0.1 ~ 3 g 入れた後、窒素雰囲気下で 60 ~ 75 °C 温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 38 のポリ [9-アントラルアルデヒドオキシムアクリレート- (4-ヒドロキシブチルアクリレート) -グリシジルアクリレート-メチルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は 80 % であった。

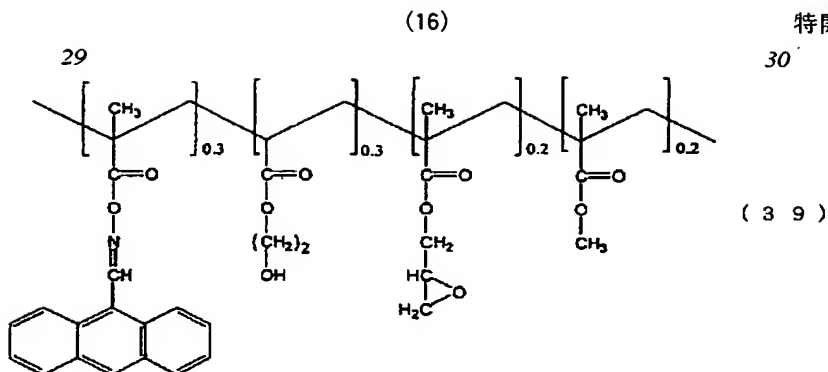
【0044】

【化24】

ブチロニトリル (AIBN) を 0.1 ~ 3 g 入れた後、窒素雰囲気下で 60 ~ 75 °C 温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 39 のポリ [9-アントラルアルデヒドオキシムメタクリレート- (2-ヒドロキシエチルアクリレート) -グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は 80 % であった。

【0045】

【化25】



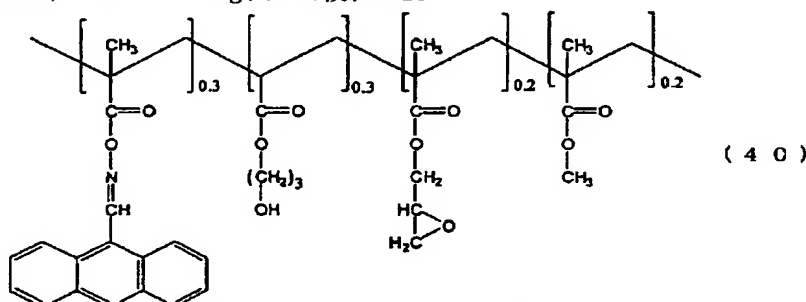
実施例 1 8

ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート- (3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート] 共重合体の合成
 9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート単量体 0.3 モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート 0.3 モル、グリシジルメタクリレート 0.2 モル、メチルメタクリレート 0.2 モルを 500ml の丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 0.1 ~ 3 g 入れた後、* 20

10 ※窒素雰囲気下で 60 ~ 75℃ 温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 40 のポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート- (3-ヒドロキシプロピルアクリレート) -グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は 78 % であった。

【0046】

【化26】



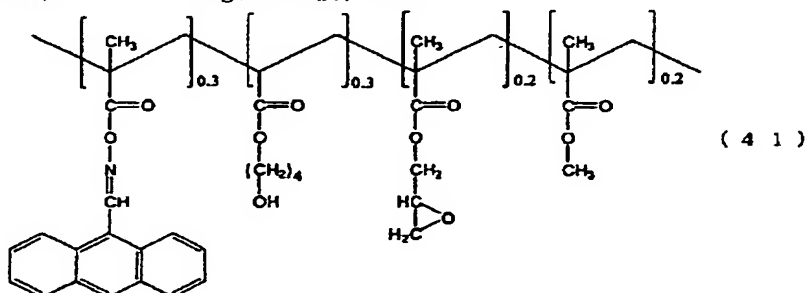
実施例 1 9

ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート- (4-ヒドロキシブチルアクリレート) -グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート] 共重合体の合成
 9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート単量体 0.3 モル、(4-ヒドロキシブチルアクリレート) 0.3 モル、グリシジルメタクリレート 0.2 モル、メチルメタクリレート 0.2 モルを 500ml の丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 g を入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 0.1 ~ 3 g 入れた後、※ 40

30 ※窒素雰囲気下で 60 ~ 75℃ 温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式 41 のポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート- (4-ヒドロキシブチルアクリレート) -グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は 81 % であった。

【0047】

【化27】

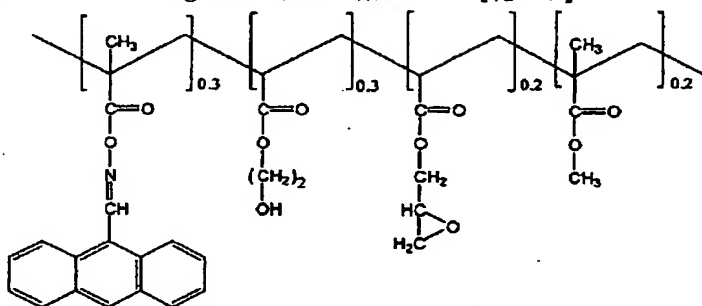


実施例 2 0

50 ポリ [9-アントラアルデヒドオキシムメタクリレート-

31

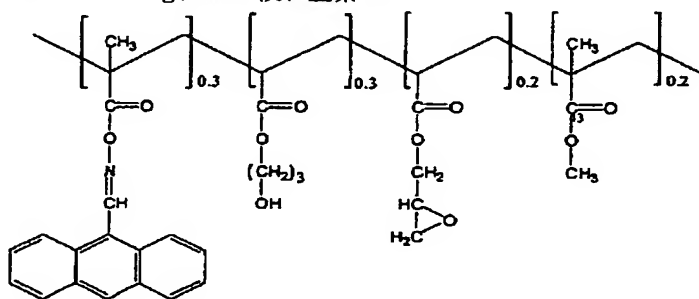
(2-ヒドロキシエチルアクリレート)－グリシジルアクリレート－メチルメタクリレート] 共重合体の合成
 9-アントラルデヒドオキシムメタクリレート単量体 0.3モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート 0.3モル、グリシジルアクリレート 0.2モル、メチルメタクリレート 0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300gを入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0.1～3g入れた後、窒素*



(42)

実施例 2 1

ポリ [9-アントラルデヒドオキシムメタクリレート－(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)－グリシジルアクリレート－メチルメタクリレート] 共重合体の合成
 9-アントラルデヒドオキシムメタクリレート単量体 0.3モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート 0.3モル、グリシジルアクリレート 0.2モル、メチルメタクリレート 0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300gを入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0.1～3g入れた後、窒素※



(43)

実施例 2 2

ポリ [9-アントラルデヒドオキシムメタクリレート－(4-ヒドロキシブチルアクリレート)－グリシジルアクリレート－メチルメタクリレート] 共重合体の合成
 9-アントラルデヒドオキシムメタクリレート単量体 0.3モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート 0.3モル、グリシジルアクリレート 0.2モル、メチルメタクリレート 0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300gを入れて完全に混合し、2,2'-アゾビスイソ

32

*雰囲気下で60～75℃温度で5～20時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式42のポリ [9-アントラルデヒドオキシムメタクリレート－(2-ヒドロキシエチルアクリレート)－グリシジルアクリレート－メチルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は79%であった。

【0048】

【化28】

※雰囲気下で60～75℃温度で5～20時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式43のポリ [9-アントラルデヒドオキシムメタクリレート－(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)－グリシジルアクリレート－メチルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は81%であった。

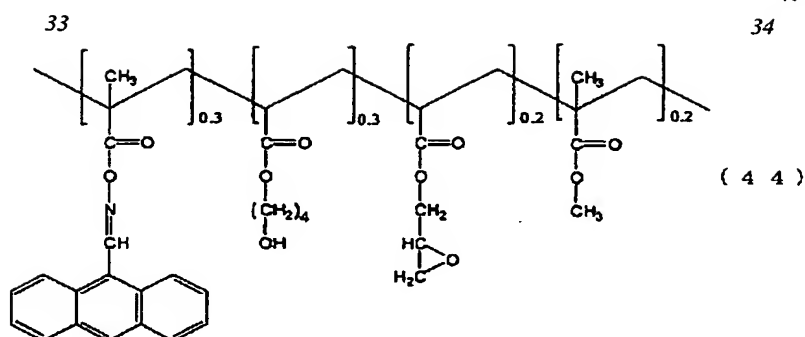
【0049】

【化29】

ブチロニトリル (AIBN) を0.1～3g入れた後、窒素雰囲気下で60～75℃温度で5～20時間反応させた。反応終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノーマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、化学式44のポリ [9-アントラルデヒドオキシムメタクリレート－(4-ヒドロキシブチルアクリレート)－グリシジルアクリレート－メチルメタクリレート] 樹脂が得られた。この時の歩留り率は80%であった。

【0050】

【化30】



実施例 2 3

反射防止膜の製造

化学式 1 または化学式 2 を基本構造とする実施例 1 乃至 2 2 で得られた樹脂から選択されたいずれか 1 つを樹脂重合体の重量当たり 200 乃至 500 重量%のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解させた後、この溶液を単独に用いるかまたは前記表 1 の化学式 3 乃至 20 から選択されたいずれか 1 種の添加剤を 0.1 ~ 30 重量%加えて完全に溶解させた後、濾過した溶液をワイパーに塗布して 100 ~ 300 °C の温度で 10 ~ 1000 秒の間ハードベキングを行った。次に、感光膜を塗布して微細パターンの形成工程を行った。

【0051】

【発明の効果】 以上のように、本発明に係る前記化学式 1 または 2 を基本構造とする重合体と化学式 3 乃至 20 から選択された添加剤とを含む反射防止膜は、発色団を樹脂自体に含有しているので、反射防止膜として持つべき十分な吸光度を有する。

【0052】 特に、本発明による重合体は架橋反応の効

10 率性および貯蔵安定性が增大され、本発明の反射防止膜樹脂は hidrocarbon 系のすべての溶媒に対して溶解性が優秀であり、ハードベキング時にはいかなる溶媒にも溶解されない耐溶解性を持っている。したがって、感光膜の塗布時には何らの問題も発生しない。更にパターンの形成時に、アンダーカッティングおよびフッティングが生じないだけでなく、特にアクリレート系の高分子で形成されているので、エッチングの際、感光膜に比べて優れたエッチング速度を持つことによって、エッチングの選択比が向上する効果がある。

20 【0053】 したがって、本発明による重合体を半導体の製造工程中、超微細パターンの形成時に反射防止膜に使用することによって、248 nm KrF、193 nm ArF、および 157 nm F₂光を用いるリソグラフィ工程において下部膜層の反射を防止できるのみならず、光およびフォトリソグ自体の厚さの変化による定在波を除去することによって 64 M、256 M、1 G、4 G、16 G DRAM の安定した超微細パターンを形成することができるので、製品の歩留り率が增大される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームト (参考)

C 0 8 F 220/32

C 0 8 F 220/32

220/34

220/34

G 0 2 B 1/11

G 0 3 F 7/004

5 0 6

G 0 3 F 7/004

5 0 6

7/11

5 0 3

7/11

5 0 3

G 0 2 B 1/10

A

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 4

(72) 発明者 白 基 鎭

大韓民国 京畿道 利川市 増浦洞 大字

アパートメント 203-402

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049231

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl. C09K 3/00
 C08F 2/06
 C08F 4/04
 C08F 4/34
 C08F220/14
 C08F220/32
 C08F220/34
 G02B 1/11
 G03F 7/004
 G03F 7/11
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-182834

(71)Applicant : HYUNDAI ELECTRONICS IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.2000

(72)Inventor : JUNG MIN HO
 KO SEION
 HAKU KIKO

(30)Priority

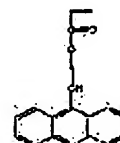
Priority number : 99 9923382 Priority date : 22.06.1999 Priority country : KR

(54) ANTIREFLECTION ORGANIC POLYMER AND ITS PRODUCTION

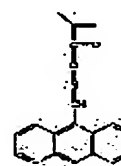
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic polymer that can be used for an antireflection film used in forming a fine pattern with KrF laser beams by polymerizing a monomer composition containing a 9-anthraldehydoxime (meth)acrylate monomer.

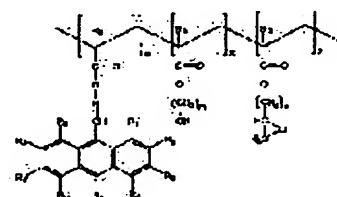
SOLUTION: A monomer composition containing 0.1-0.99 mol of a 9-anthraldehydoxime (meth)acrylate monomer represented by formula I or II, 0.1-0.99 mol of a hydroxyalkyl (meth)acrylate monomer, and 0.1-0.99 mol of a glycidyl (meth)acrylate is polymerized in the presence of an initiator to obtain a polymer represented by formula III (wherein Ra, Rb, and Rc are each H or methyl; R1 to R9 are each H, hydroxy, methoxycarbonyl, carboxy, hydroxymethyl, a 1-6C alkyl, or an alkoxyalkyl; w, x, and y are each a molar fraction of 0.01-0.99; and m and n are each 1-5). This polymer is dissolved in an organic solvent. The solution is filtered, then applied to a substrate, and hard-baked at 100-300°C to form an antireflection film.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

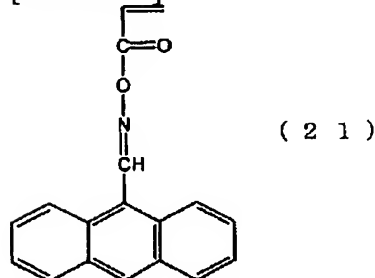
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 9-anthra aldehyde oxime acrylate which has the structure of the following chemical formula 21.

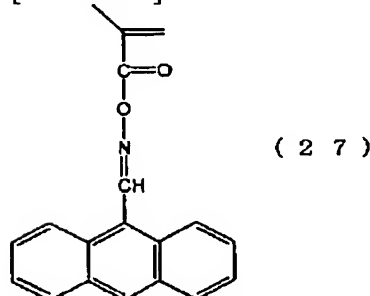
[Formula 1]



[Claim 2] The manufacture approach of 9-anthra aldehyde oxime methacrylate of said chemical formula 21 which adds acryloyl chloride after dissolving 9-anthra aldehyde oxime and a pyridine in a tetrahydrofuran.

[Claim 3] 9-anthra aldehyde oxime methacrylate which has the structure of the following chemical formula 27.

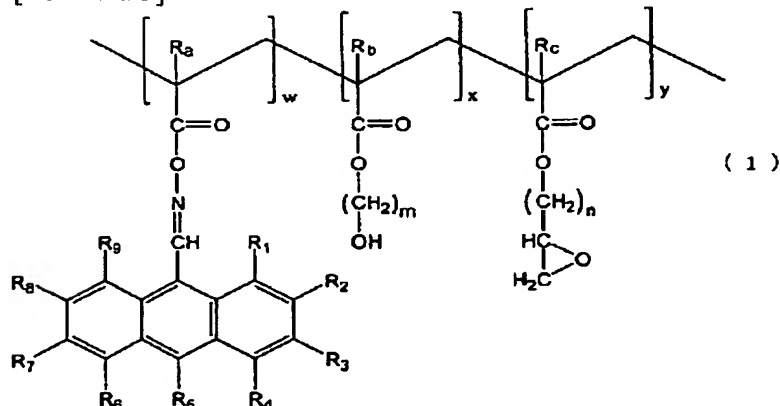
[Formula 2]



[Claim 4] The manufacture approach of 9-anthra aldehyde oxime methacrylate of said chemical formula 27 which adds methacryloyl chloride after dissolving 9-anthra aldehyde oxime and a pyridine in a tetrahydrofuran.

[Claim 5] The polymer compound which has the structure of the following chemical formula 1.

[Formula 3]



(Among the top type, in Ra, Rb, and Rc, hydrogen or a methyl group, and R1-R9 show wx, and, as for the mole ratios m and n of 0.01-0.99, the alkyl of hydrogen, hydroxy ** methoxycarbonyl, carboxyl, hydroxymethyl, the permutation of C1-C6, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain, alkoxy alkyl, and y show the constant of 1 thru/or 5, respectively.)

[Claim 6] Pori hydrogen and whose w:x:y of a methyl group, and R1-R9 hydrogen, and Rc and Rd are 0.5:0.3:0.2, respectively for Ra and Rb and m and whose n are 2 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 7] Pori hydrogen and whose w:x:y of a methyl group, and R1-R9 hydrogen and Rc are 0.5:0.3:0.2, respectively for Ra and Rb and m and whose n are 3 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 8] Pori hydrogen and whose w:x:y of hydrogen, and R1-R9 Ra, Rb, and Rc are 0.5:0.3:0.2, respectively and m and whose n are 2 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate].

[Claim 9] Pori hydrogen and whose w:x:y of hydrogen, and R1-R9 Ra, Rb, and Rc are 0.5:0.3:0.2, respectively and m and whose n are 3 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate].

[Claim 10] Pori hydrogen and whose w:x:y of hydrogen, and R1-R9 Ra, Rb, and Rc are 0.5:0.3:0.2, respectively and m and whose n are 4 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate].

[Claim 11] Pori hydrogen, and whose R1-R9 Ra and Rc of a methyl group and Rb are 0.5:0.3:0.2 about hydrogen and w:x:y, respectively and m and whose n are 2 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 12] Pori hydrogen and whose w:x:y of hydrogen, and R1-R9 a methyl group and Rb are 0.5:0.3:0.2, respectively for Ra and Rc and m and whose n are 3 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 13] Pori hydrogen and whose w:x:y of hydrogen, and R1-R9 a methyl group and Rb are 0.5:0.3:0.2, respectively for Ra and Rc and m and whose n are 4 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate].

[Claim 14] Pori hydrogen and whose w:x:y of hydrogen, and R1-R9 a methyl group, and Rb and Rc are 0.5:0.3:0.2, respectively for Ra and m and whose n are 2 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate].

[Claim 15] Pori hydrogen and whose w:x:y of hydrogen, and R1-R9 a methyl group, and Rb and Rc are 0.5:0.3:0.2, respectively for Ra and m and whose n are 3 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate].

[Claim 16] Pori hydrogen and whose w:x:y of hydrogen, and R1-R9 a methyl group, and Rb and Rc are 0.5:0.3:0.2, respectively for Ra and m and whose n are 4 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 5 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate].

[Claim 17] The manufacture approach of the polymer compound of said chemical formula 1 to which the polymerization reaction of 9-anthra aldehyde oxime acrylate system monomer, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, and the glycidyl acrylate system monomer is carried out in a solvent with an initiator.

[Claim 18] The mole ratio of each of said monomer is the manufacture approach according to claim 17 which is 0.1-0.99:0.1-0.99:0.1-0.99.

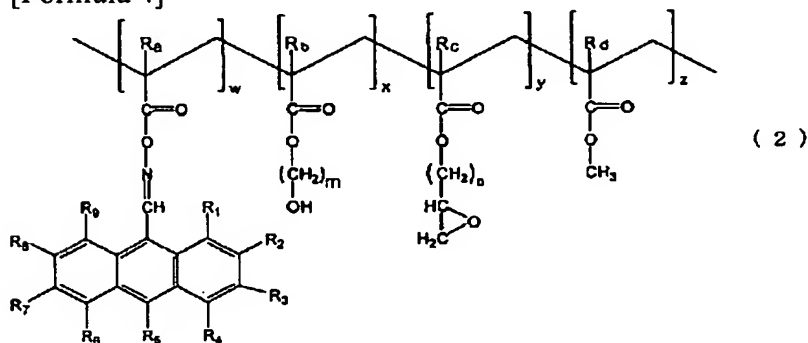
[Claim 19] Said initiator is the manufacture approach according to claim 17 which was chosen from the groups who consist of 2 and 2-azobisisobutyronitril (azobisobutyronitril), an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, and t-peroxidation butyl and which uses any one at least.

[Claim 20] Said solvent is the manufacture approach according to claim 17 which was chosen from the groups who consist of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, and dioxane and which uses any one at least.

[Claim 21] Said polymerization reaction is the manufacture approach according to claim 17 carried out in a 50-90-degree C temperature requirement.

[Claim 22] The polymer compound which has the structure of the following chemical formula 2.

[Formula 4]



(Among the top type, in Ra, Rb, Rc, and Rd, hydrogen or a methyl group, and R1-R9 show the alkyl of hydrogen, hydroxy ** methoxycarbonyl, carboxyl, hydroxymethyl, the permutation of C1-C6, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain, and alkoxy alkyl, and, as for the mole ratios m and n of 0.01-0.99, w:x:y:z shows the constant of 1 thru/or 5, respectively.)

[Claim 23] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of a methyl group, and R1-R9 hydrogen, and Rc and Rd are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra and Rb and m and whose n are 2 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate methyl methacrylate].

[Claim 24] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of a methyl group, and R1-R9 hydrogen, and Rc and Rd are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra and Rb and m and whose n are 3 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate methyl methacrylate].

[Claim 25] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of a methyl group, and R1-R9 hydrogen and Rd are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra, Rb, and Rc and m and whose n are 2 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 26] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of a methyl group, and R1-R9 hydrogen and Rd are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra, Rb, and Rc and m and whose n are 3 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 27] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of a methyl group, and R1-R9 hydrogen and Rd are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra, Rb, and Rc and m and whose n are 4 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime acrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 28] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of hydrogen, and R1-R9 a methyl group and Rb are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra, Rc, and Rd and m and whose n are 2 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate methyl methacrylate].

[Claim 29] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of hydrogen, and R1-R9 a methyl group and Rb are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra, Rc, and Rd and m and whose n are 3 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate methyl methacrylate].

[Claim 30] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of hydrogen, and R1-R9 a methyl group and Rb are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra, Rc, and Rd and m and whose n are 4 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate methyl methacrylate].

[Claim 31] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of hydrogen, and R1-R9 a methyl group, and Rb and Rc are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra and Rd and m and whose n are 2 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 32] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of hydrogen, and R1-R9 a methyl group, and Rb and Rc are

0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra and Rd and m and whose n are 3 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 33] Pori hydrogen and whose w:x:y:z of hydrogen, and R1-R9 a methyl group, and Rb and Rc are 0.3:0.3:0.2:0.2, respectively for Ra and Rd and m and whose n are 4 and 1, respectively -- the polymer compound according to claim 22 which is [9-anthra aldehyde oxime methacrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 34] The manufacture approach of the compound of said chemical formula 2 to which the polymerization reaction of 9-anthra aldehyde oxime acrylate system monomer, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, a glycidyl acrylate system monomer, and the methyl methacrylate is carried out in a solvent with an initiator.

[Claim 35] The mole ratio of each of said monomer is the manufacture approach according to claim 34 which is 0.1-0.99:0.1-0.99:0.1-0.99:0.1-0.99.

[Claim 36] Said initiator is the manufacture approach according to claim 34 which was chosen from the groups who consist of 2 and 2-azobisisobutyronitril (azobisobutyronitrile), an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, and t-peroxidation butyl and which uses any one at least.

[Claim 37] Said solvent is the manufacture approach according to claim 34 which was chosen from the groups who consist of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, and dioxane and which uses any one at least.






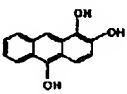
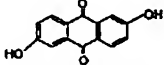
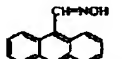

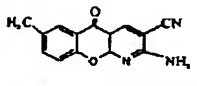

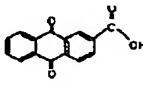
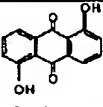

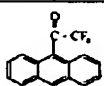
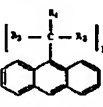
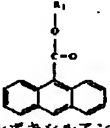
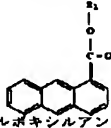
[Claim 38] Said polymerization reaction is the manufacture approach according to claim 34 carried out in a 50-90-degree C temperature requirement.

[Claim 39] The constituent containing the compound of said chemical formula 1 for antireflection films.

[Claim 40] The constituent containing the compound of said chemical formula 2 for antireflection films.

[Claim 41] The constituent for antireflection films with which one or two additives or more which were chosen from the groups who consist of the chemical formula 3 in the following table 1 thru/or 20 including any one among the compounds of said chemical formula 1 or a chemical formula 2 were added.

[A table 1]

 アントラセン 化学式 3	 9-アントラセンメタノール 化学式 4	 9-アントラセンカルボニトリル 化学式 5
 9-アントラセンカルボン酸 化学式 6	 ジトラノール 化学式 7	 1,2,10-アントラセントリオ ール 化学式 8
 アントラフラビン酸 化学式 9	 9-アントラアルデヒドオキシム 化学式 10	 9-アントラアルデヒド 化学式 11
 2-アミノ-7-メチル-5- オキソ-5H-[1]ベンゾピ ラノ[2,3-b]ピリジン-3 -カルボニトリル 化学式 12	 1-アミノアントラキノン 化学式 13	 アントラキノン-2-カルボン酸 化学式 14
 1,5-ジヒドロキシアント ラキノン 化学式 15	 アントロン 化学式 16	 9-アントリルトリフルオロメ チルケトン 化学式 17
 9-アルキルアントラセン誘導 体 化学式 18	 9-カルボキシアルアントラセン 誘導体 化学式 19	 1-カルボキシアルアントラセン誘 導体 化学式 20

(With a table 1, R1, R2, and R3 show in independent the alkyl of hydrogen, hydroxy ** alkyl, hydroxymethyl, the permutation of C1-C6, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain, and alkoxy alkyl, respectively.)

[Claim 42] The manufacture approach of the antireflection film formed by filtering this solution, applying to a lower layer, and carrying out hard baking after dissolving either of the compounds of said chemical formula 1 or a chemical formula 2 in an organic solvent.

[Claim 43] Said organic solvent is the manufacture approach of the antireflection film according to claim 42 which was chosen from the groups who consist of ethyl-3-ethoxy propionate, methyl-3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate and which uses any one at least and uses said organic solvent in 200 - 5000% of the weight of the amount of antireflection film resin.

[Claim 44] The temperature at the time of hard baking is the manufacture approach of the antireflection film according to claim 42 which is 100-300 degrees C.

[Claim 45] The manufacture approach of the antireflection film formed by filtering the solution which added 1 or two or more additives which were chosen from said table 1 after dissolving either in an organic solvent in the compound of said chemical formula 1 or a chemical formula 2, applying to a lower layer, and carrying out hard baking.

[Claim 46] Said organic solvent is the manufacture approach of the antireflection film according to claim 45 which was chosen from the groups who consist of ethyl 3-ethoxy propionate, methyl 3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate and which uses any one at least and uses said organic solvent in 200 - 5000% of the weight of the amount of antireflection film resin.

[Claim 47] Said hard baking is the manufacture approach of the antireflection film according to claim 45 performed at the temperature of 100-300 degrees C.

[Claim 48] Said additive is the manufacture approach of the antireflection film according to claim 45 which uses 0.1 - 30 % of the weight.

[Claim 49] The semiconductor device manufactured using the antireflection film containing said chemical

formula 1 or chemical formula 2.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is the inside of the production process of a semiconductor device, and 248nm. KrF, 193nm ArF and 157nm It is related with the organic substance for acid resisting from which the standing wave which uses the photoresist for lithography by F2 laser, and which prevents the echo of a lower membrane layer and is produced by change of the thickness of ArF light and the photoresist itself is overly removable in the formation process of a detailed pattern. It is 64M, 256M, 1G, 4G, and 16G in more detail. It is related with the organic acid-resisting polymer of DRAM which can overly be used at the time of formation of a detailed pattern, and its manufacture approach. Furthermore, this invention relates to the constituent containing such an organic acid-resisting polymer for acid resisting, the antireflection film using this, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the formation process of a detailed pattern, fluctuation of CD (critical dimension) by the diffracted light and the reflected light from the standing wave (standing wave) by fluctuation of the optical property of the lower membrane layer on a wiper and film thickness, a reflective notch (reflective notching), and the lower film overly takes place to un-avoiding among the production process of a semi-conductor. Therefore, introducing the organic substance which absorbs light good in the wavelength range of the light used in the source of exposure, and introducing the membrane layer which can prevent an echo by the lower membrane layer is proposed. This film is an antireflection film.

[0003] An antireflection film is roughly classified into an inorganic system antireflection film and an organic system antireflection film according to the class of matter used, or is classified into an absorbent-system antireflection film and an interference system antireflection film according to the device (mechanism). In the formation process of the detailed pattern using I-line (I-line) of 365nm wavelength, the inorganic system antireflection film was mainly used, as absorbent system, TiN and amorphism carbon (Amorphous C) have been used, and SiON has mainly been used as an interference system.

[0004] KrF light was used -- although SiON has overly mainly been used as an inorganic system with the formation process of a detailed pattern, an organic system compound is increasingly used for an antireflection film in a trend in recent years. When taking an example by the old trend, many of organic antireflection films require the following basic conditions.

[0005] It is made for the phenomenon in which a solvent dissolves and a photoresist separates not to happen in the case of process application in the first place. It needs to be designed so that for that the shaping film may make the structure of cross linkage, and a chemical must not arise as a by-product at this time.

[0006] There must not be [second] no receipts and payments of chemicals, such as an acid to an antireflection film or an amine. It is because there is an inclination which a footing phenomenon produces when undercutting occurs in the lower part of a pattern when an acid shifts to the antireflection film, and a base like an amine shifts.

[0007] The antireflection film has [third] a quicker etch rate compared with a upside film. This can perform an etching process smooth as a mask for a film at the time of etching.

[0008] The antireflection film should function [fourth] as antireflection films enough with a thin film. on the other hand, ArF light is used -- the still suitable antireflection film is not overly developed at the time of formation of a detailed pattern. Furthermore, since the matter which controls the interference phenomenon from 193nm light source in the case of an inorganic system antireflection film is not known, research which is going to use an organic system antireflection film is advanced recently.

[0009] Therefore, in all films, in order to prevent the standing wave and light reflex which are produced in

the case of exposure and to remove the effect of the rear-face diffraction and the reflected light from a lower layer, an activity and development of the organic large acid-resisting matter of whenever [to specific wavelength / optical absorption] are needed.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the object of this invention is the inside of the production process of a semiconductor device, and 193nm. ArF and 248nm In case a detailed pattern is overly formed using KrF light, it is in offering the new quality of an organic compound which can be used for an antireflection film.

[0011] Other objects of this invention are to offer the manufacture approach of the quality of an organic compound which can prevent scattered reflection. Another object of this invention is again to offer the constituent and its manufacture approach for acid resisting containing such a compound for acid resisting.

[0012] Furthermore, other objects of this invention are to offer the scattered reflection prevention film formed using such a constituent for scattered reflection prevention, and its formation approach.

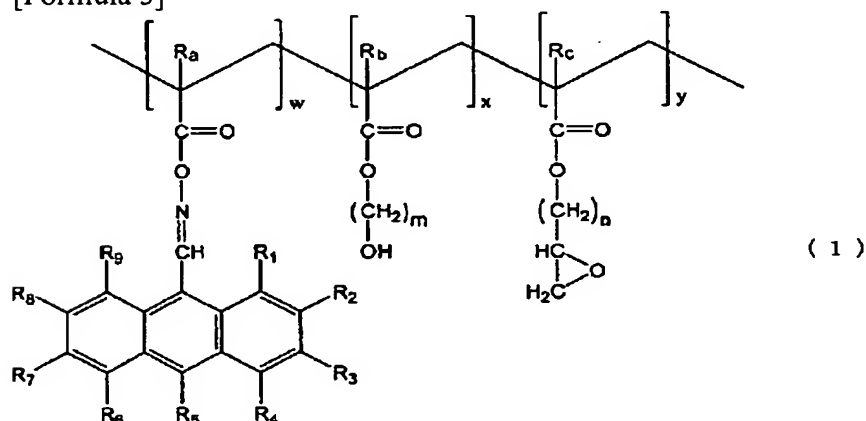
[0013]

[Means for Solving the Problem] At this invention, the polymer itself is 193nm and 248nm. In order to make it a chromophore with a large absorbance included so that light can be absorbed on KrF wavelength and to give the moldability of the organic antireflection film, airtightness, and solubility-proof, the bridge formation mechanism between the alcoholic radical in resin and a functional group was introduced so that crosslinking reaction might occur at the time of hard baking after coating. Especially, in this invention, the efficiency and storage stability of crosslinking reaction increase, and the antireflection-film resin of this invention is excellent in solubility to all the solvents of a hydrocarbon system, and has the solubility-proof which is not dissolved in any solvents at the time of hard baking. Therefore, any problem is not generated at the time of spreading of a film, either. Furthermore, since undercutting and a footing did not arise and it was formed especially with the giant molecule of an acrylate system at the time of formation of a pattern, the selection ratio of etching improved by having the etch rate which was excellent compared with the film at the time of etching.

[0014] In order to attain the object of this invention, the basic type of the resin used for the organic antireflection film of this invention is shown like the following chemical formula 1 and a chemical formula 2.

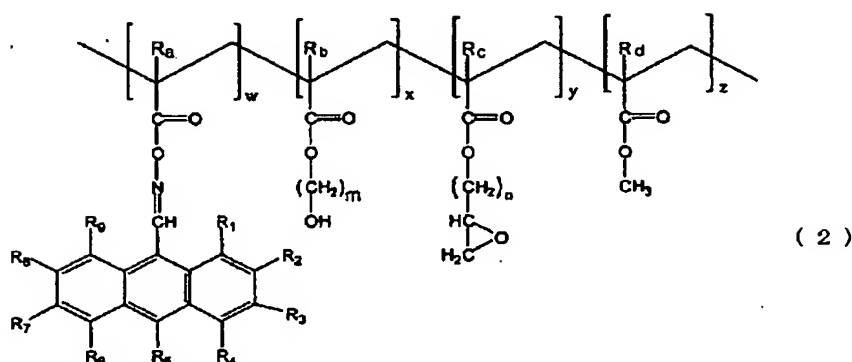
[0015]

[Formula 5]



[0016]

[Formula 6]



Among the top type, in Ra, Rb, Rc, and Rd, hydrogen or a methyl group, and R1-R9 show the alkyl of hydrogen, hydroxy ** methoxycarbonyl, carboxyl, hydroxymethyl, the permutation of C1-C5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain, and alkoxy alkyl, and, as for the mole ratios m and n of 0.01-0.99, wx, y, and z show the constant of 1 thru/or 5, respectively.

[0017] By introducing a chromophore with a large absorbance on 193nm and 248nm wavelength so that absorption may take place by 193nm and 248nm, the polymer concerning this invention is designed so that absorption may break out on said wavelength.

[0018] The polymer of said chemical formula 1 concerning this invention is obtained by carrying out the polymerization reaction of 9-anthra aldehyde oxime acrylate system monomer, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, and the glycidyl acrylate system monomer in a solvent with an initiator, and the mole ratios of each monomer are 0.01-0.99 at this time.







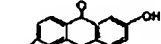


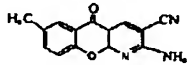

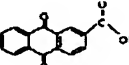






[0019] Moreover, the polymer of a chemical formula 2 is obtained by carrying out the polymerization reaction of 9-anthra aldehyde oxime acrylate system monomer, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, a glycidyl acrylate system monomer, and the methyl methacrylate in a solvent with an initiator, and the mole ratios of each monomer are 0.01-0.99 at this time.

[0020] when manufacturing the polymer of the chemical formula 1 concerning this invention, and a chemical formula 2, it was chosen from the groups who the initiator to be used is a general radical initiator and consist of 2 and 2-azobisisobutyronitril (azobisuisobutironitoriru), an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, and t-peroxidation butyl preferably -- it is any one at least. moreover, the solvent to be used was chosen from the groups who are common organic solvents and consist of a tetrahydrofuran, toluene, benzine, a methyl ethyl ketone, and dioxane preferably -- it is any one at least.

[0021] As for a polymerization reaction, it is desirable to be carried out in a 50-80-degree C temperature requirement. Moreover, the constituent of the antireflection film which comes to contain a gap, one, or two additives or more that be chosen from the groups who consist of the polymer of said chemical formula 1 or a chemical formula 2 and an anthracene derivative given in the following table is offered.

[0022]

[A table 2]

 <p>アントラセン 化学式 3</p>	 <p>9-アントラセンメタノール 化学式 4</p>	 <p>9-アントラセンカルボニトリル 化学式 5</p>
 <p>9-アントラセンカルボン酸 化学式 6</p>	 <p>ジトラノール 化学式 7</p>	 <p>1,2,10-アントラセントリオ ール 化学式 8</p>
 <p>アントラフラビン酸 化学式 9</p>	 <p>9-アントラアルデヒドオキシム 化学式 10</p>	 <p>9-アントラアルデヒド 化学式 11</p>
 <p>2-アミノ-7-メチル-5- オキソ-5H-[1]ベンゾピ ラゾ[2,3-b]ピラジニン-3 -カルボニトリル 化学式 12</p>	 <p>1-アミノアントラキノ ン 化学式 13</p>	 <p>アントラキノ-2-カルボン酸 化学式 14</p>
 <p>1,5-ジヒドロキシアント ラキノ ン 化学式 15</p>	 <p>アントロン 化学式 16</p>	 <p>9-アントリトリフルオロメチ ルケトン 化学式 17</p>
 <p>9-アルキルアントラセン誘導 体 化学式 18</p>	 <p>9-カルボキシルアントラセン 誘導体 化学式 19</p>	 <p>1-カルボキシルアントラセン誘 導体 化学式 20</p>

R1, R2, or R3 show among the table the alkyl of hydrogen, hydroxy ** alkyl, hydroxymethyl, the permutation of C1-C5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain, and alkoxy alkyl in independent, respectively.

[0023] After the constituent of the antireflection film concerning this invention carries out the filter ring of the solution which added this solution or the compound chosen from said table 1 0.1 to 30% of the weight after dissolving the polymer of said chemical formula 1 or a chemical formula 2 in an organic solvent, by applying to a wiper and carrying out hard baking, it makes antireflection film resin construct a bridge, is manufactured, and produces a semiconductor device using this.

[0024] the organic solvent used at this time was chosen from the groups who are the usual organic solvents and consist of ethyl 3-ethoxy propionate, methyl 3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate preferably -- it is any one at least. Moreover, 200 - 5000 % of the weight per weight of an antireflection film resin polymer of the amount used is desirable.

[0025] The antireflection film polymer concerning this invention is 248nm. KrF, 193nm ArF and 157nm It is overly the organic antireflection film of the formation process of a detailed pattern, and it was checked that the outstanding engine performance which uses F2 laser is shown. Moreover, it was checked that the acid-resisting effectiveness which was excellent also when an E beam, EUV (extremely ultraviolet), an ion beam, etc. were used as a source of exposure in addition to ArF light is shown.

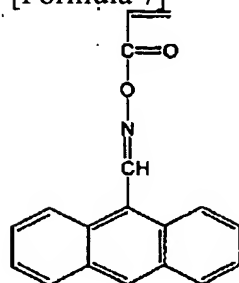
[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the example concerning this invention is explained.

After dissolving 0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oximes and 0.5 mols of pyridines of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate of an example 1 Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer in a tetrahydrofuran, 0.5 mols of acryloyl chloride were added. After filtering a reaction solution, and after extracting of ethyl acetate, when it washes repeatedly by aqua destillata and was made to dry using a vacuum distillation machine, 9-anthra aldehyde oxime acrylate expressed with the following chemical formula 21 was obtained. At this time, the rate of the yield was 80%.

[0027]

[Formula 7]

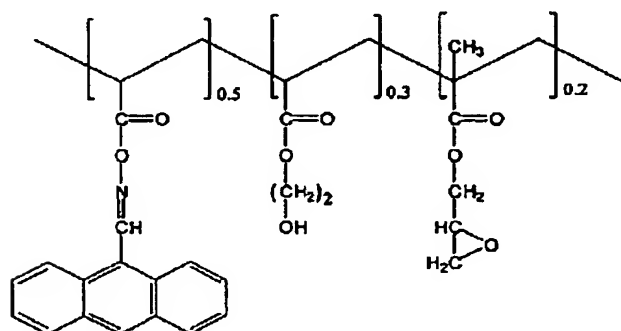


(2 1)

0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers of a Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] resin of a chemical formula 22 was obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0028]

[Formula 8]

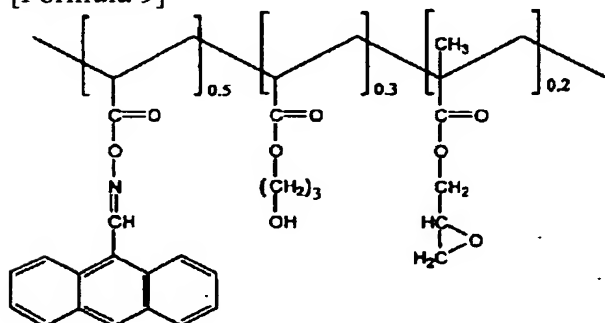


(2 2)

0.5 mols of 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers compounded in the synthetic example 1 of an example 2 Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] resin of a chemical formula 23 was obtained. The rate of the yield at this time was 78%.

[0029]

[Formula 9]



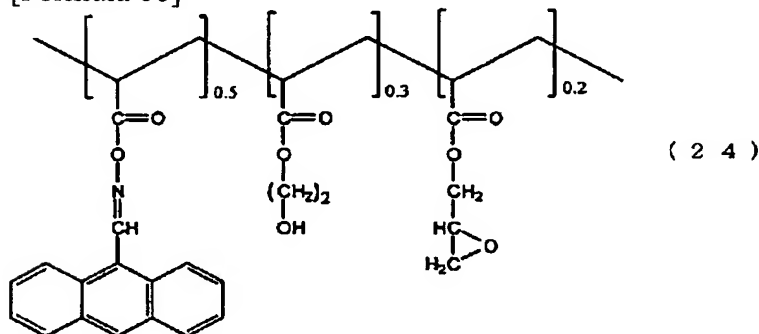
(2 3)

0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers of an example 3 Pori [9-anthra aldehyde

oxime acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate] resin of a chemical formula 24 was obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0030]

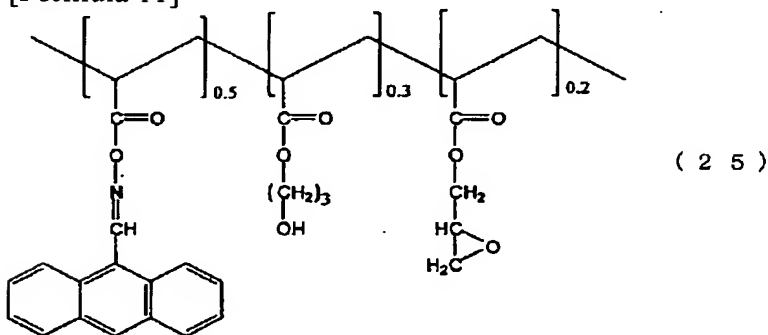
[Formula 10]



0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers of an example 4 Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate] resin of a chemical formula 25 was obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0031]

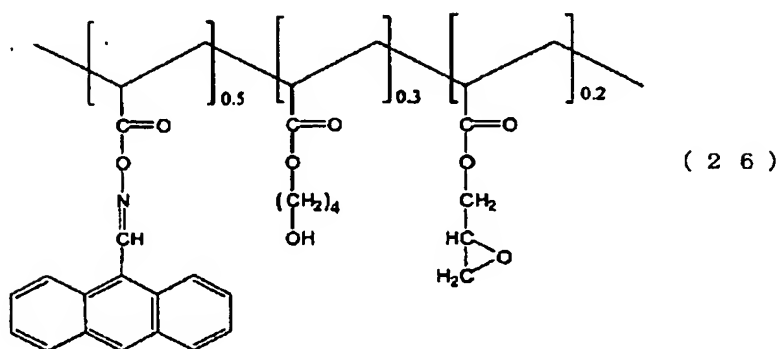
[Formula 11]



0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers of an example 5 Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate] resin of a chemical formula 26 was obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0032]

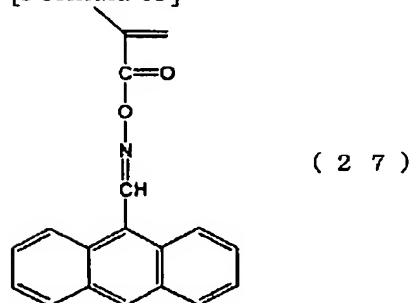
[Formula 12]



After dissolving 0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oximes and 0.5 mols of pyridines of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate of an example 6 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer in a tetrahydrofuran, 0.5 mols of methacryloyl chloride were added. After filtering a reaction solution, and after extracting of ethyl acetate, when it washes repeatedly by aqua destillata and was made to dry using a vacuum distillation machine, 9-anthra aldehyde oxime methacrylate expressed with the following chemical formula 27 was obtained. At this time, the rate of the yield was 82%.

[0033]

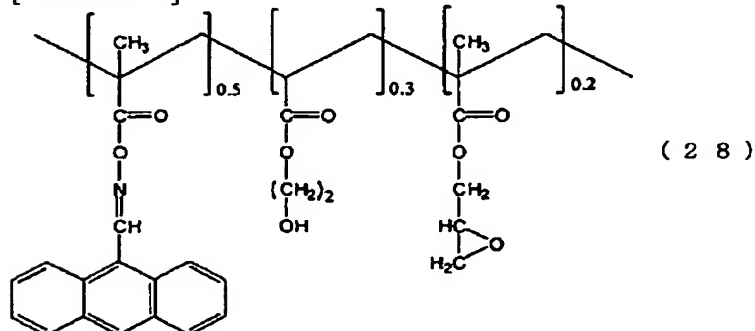
[Formula 13]



0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of a Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate] resin of a chemical formula 28 was obtained. The rate of the yield at this time was 78%.

[0034]

[Formula 14]

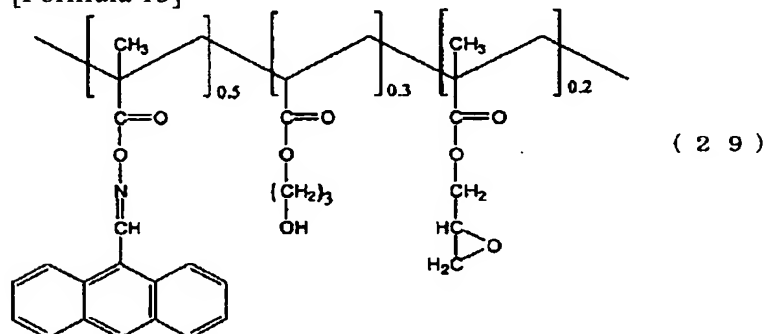


0.5 mols of 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers compounded in the synthetic example 6 of an example 7 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand,

mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate] resin of a chemical formula 29 was obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0035]

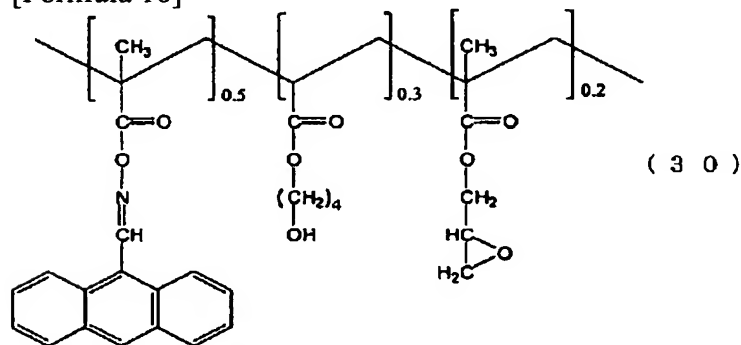
[Formula 15]



0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 8 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate] copolymer, (Putting 4-hydroxy butyl acrylate and 0.2 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it) After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate] resin of a chemical formula 30 was obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0036]

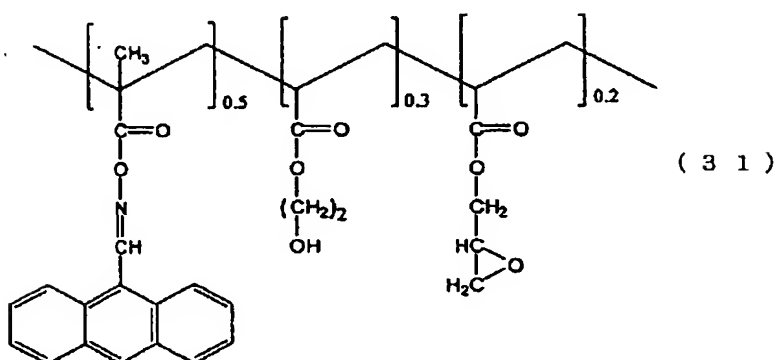
[Formula 16]



0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 9 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate] resin of a chemical formula 31 was obtained. The rate of the yield at this time was 78%.

[0037]

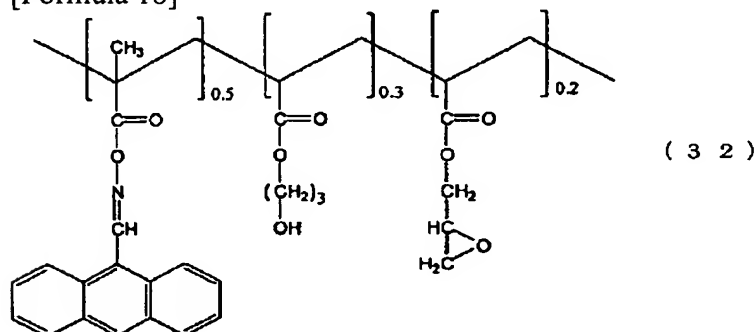
[Formula 17]



0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 10 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate] resin of a chemical formula 32 was obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0038]

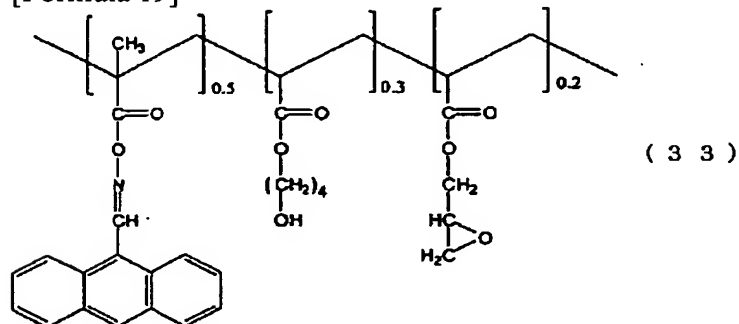
[Formula 18]



0.5 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 11 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, and 0.2 mols of glycidyl acrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate] resin of a chemical formula 33 was obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0039]

[Formula 19]

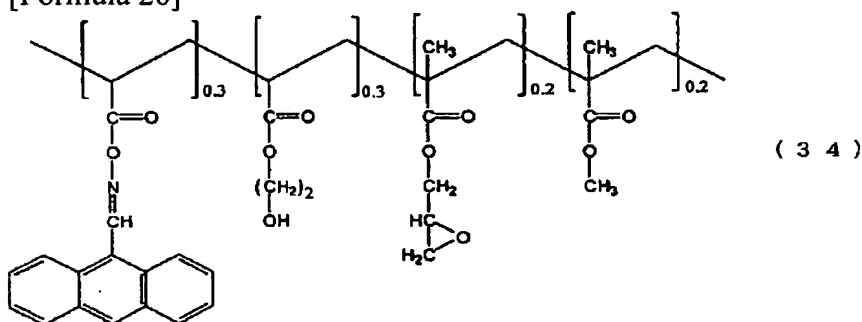


0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers of an example 12 Pori [9-anthra aldehyde

oxime acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 34 was obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0040]

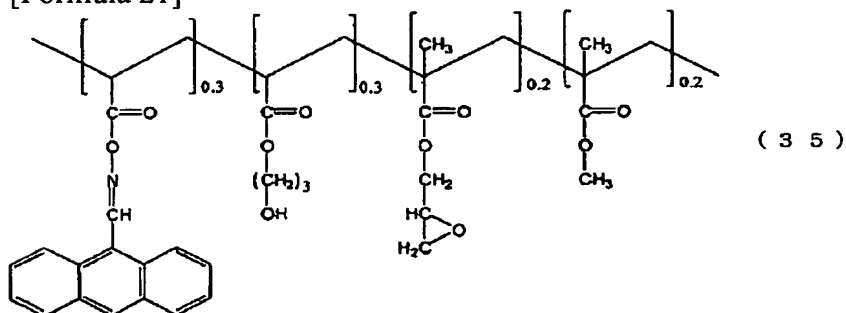
[Formula 20]



0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers of an example 13 Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 35 was obtained. The rate of the yield at this time was 79%.

[0041]

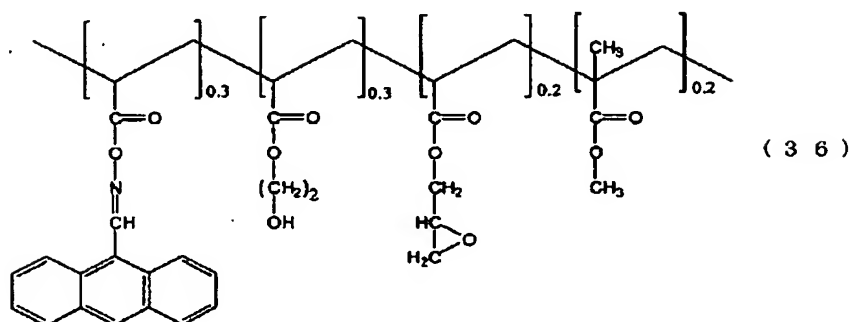
[Formula 21]



0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers of an example 14 Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl acrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 36 was obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0042]

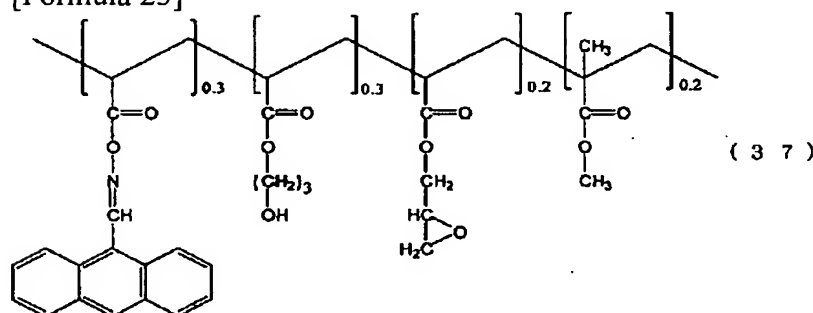
[Formula 22]



0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers of an example 15 Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl acrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 37 was obtained. The rate of the yield at this time was 79%.

[0043]

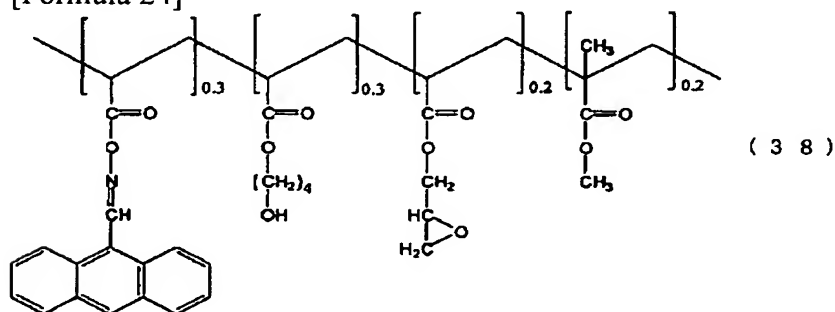
[Formula 23]



0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime acrylate monomers of an example 16 Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl acrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 38 was obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0044]

[Formula 24]

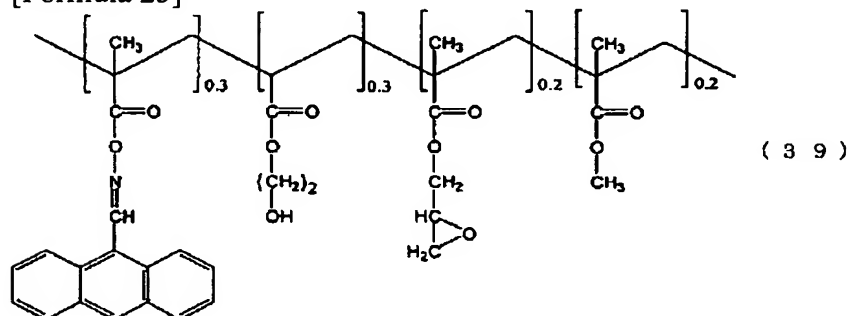


0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 17 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of

methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it. After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 39 was obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0045]

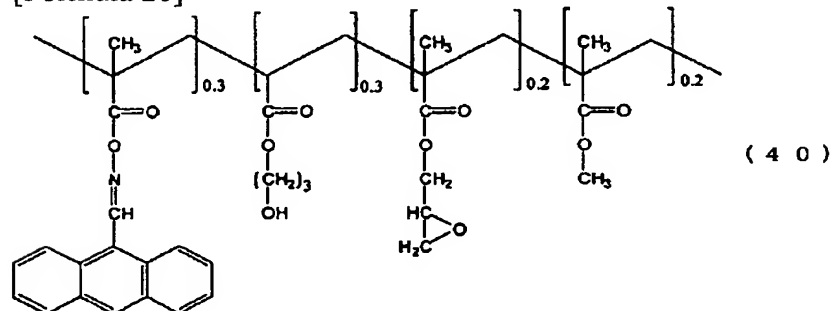
[Formula 25]



0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 18 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it. After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 40 was obtained. The rate of the yield at this time was 78%.

[0046]

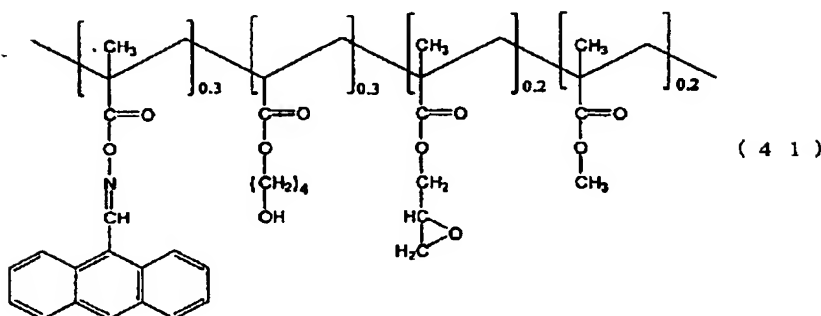
[Formula 26]



0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 19 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] copolymer, (Putting 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it) After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 41 was obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0047]

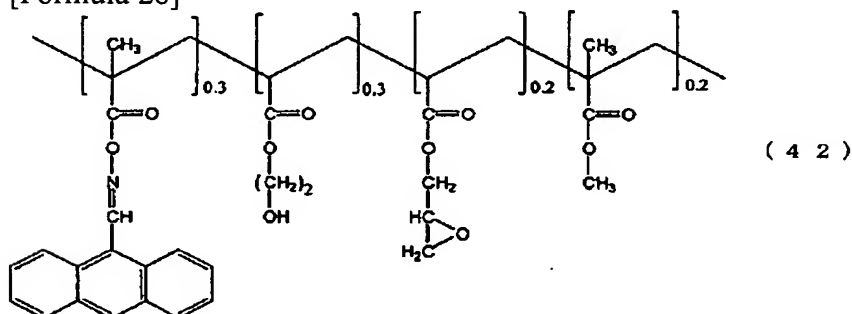
[Formula 27]



0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 20 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl acrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 42 was obtained. The rate of the yield at this time was 79%.

[0048]

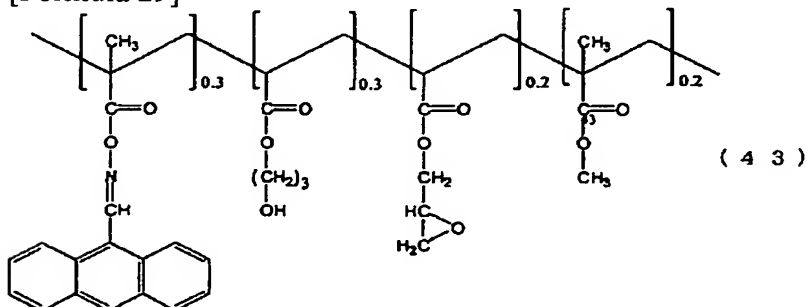
[Formula 28]



0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 21 Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl acrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 43 was obtained. The rate of the yield at this time was 81%.

[0049]

[Formula 29]

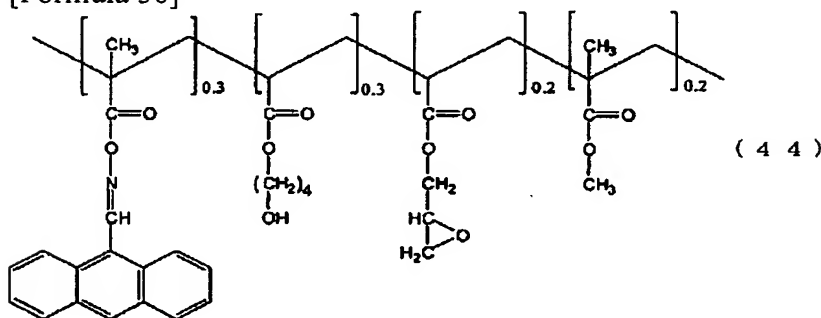


0.3 mols of synthetic 9-anthra aldehyde oxime methacrylate monomers of an example 22 Pori [9-anthra

aldehyde oxime methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] copolymer, Putting 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, 0.2 mols of glycidyl acrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml round bottom flask, and stirring it After putting in tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, mixing thoroughly and putting in 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2 and 2'-azobisisobutyronitrils, it was made to react at 60-75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After reaction termination, after settling ethyl ether or the Normal hexane solvent, when this solution was filtered and dried, the Pori [9-anthra aldehyde oxime methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate-methyl methacrylate] resin of a chemical formula 44 was obtained. The rate of the yield at this time was 80%.

[0050]

[Formula 30]



The manufacture chemical formula 1 or chemical formula 2 of example 23 antireflection film The gap chosen from the resin obtained by the example 1 made into basic structure thru/or 22, or after dissolving one per [200] weight of a resin polymer thru/or in 5000% of the weight of propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA), After adding the gap or one sort of additives which be chosen from the chemical formula 3 of said table 1 thru/or 20, using this solution independently 0.1 to 30% of the weight and dissolving them thoroughly, the filtered solution was applied to the wiper and hard baking between 10 - 1000 seconds was performed at the temperature of 100 to 300 degree C. Next, the film was applied and the formation process of a detailed pattern was performed.

[0051]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since the antireflection film containing the additive chosen from the polymer which makes basic structure said chemical formulas 1 or 2 concerning this invention, a chemical formula 3, or 20 contains the chromophore to resin itself, it has sufficient absorbance which it should have as an antireflection film.

[0052] Especially as for the polymer by this invention, the efficiency and storage stability of crosslinking reaction increase, and to all the solvents of a hydrocarbon system, the antireflection-film resin of this invention is excellent in solubility, and has the solubility-proof which is not dissolved in any solvents at the time of hard baking. Therefore, any problem is not generated at the time of spreading of a film, either. Furthermore, it is effective in the selection ratio of etching improving by having the etch rate which undercutting and a footing not only do not arise at the time of formation of a pattern, but was excellent compared with the film at the time of etching since it was formed especially with the giant molecule of an acrylate system.

[0053] The polymer by this invention among the production process of a semi-conductor therefore, by overly using it for an antireflection film at the time of formation of a detailed pattern 248nm KrF and 193nmArF -- and -- 157nm In the lithography process using F2 light it not only can prevent the echo of a lower membrane layer, but 64M, 256M, 1G, 4G, and 16GDRAM were stabilized by removing the standing wave by change of the thickness of light and the photoresist itself -- since a detailed pattern can overly be formed, the rate of the yield of a product increases.

[Translation done.]